N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Marie Claude SCHOULER

SUJET

Étude par Résonance Paramagnétique électronique, d'un état triplet dans les deux formes cristallines du sel de Frémy.

Soutenue le 14 Septembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF	*Président*
M. RASSAT	*Examinateurs*
Mme LAJZEROWICZ	
M. DECORPS	

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE EN SPECTRONOMIE

PAR

Marie Claude SCHOULER

SUJET

Étude par Résonance Paramagnétique électronique, d'un état triplet dans les deux formes cristallines du sel de Frémy.

Soutenue le 14 Septembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

M. SOUTIF	*Président*
M. RASSAT Mme LAJZEROWICZ M. DECORPS	*Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique Industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeanninе	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544319_0044

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur SOUTIF qui m'a donné la possibilité d'entreprendre cette thèse et qui m'a fait l'honneur d'en présider le jury.

Je remercie Madame LAJZEROWICZ et Monsieur RASSAT, professeurs à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur SERVOZ-GAVIN, Chef du Laboratoire de Résonance Magnétique pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie dans son laboratoire et pour le soutien qu'il m'a toujours apporté.

Que Monsieur DECORPS soit tout particulièrement remercié pour l'enthousiasme avec lequel il a dirigé ce travail. Il a su l'animer par de très nombreux encouragements et conseils fructueux. Je lui exprime ma plus vive reconnaissance.

J'ai trouvé auprès de Mademoiselle GENOUD une aide et une amitié stimulantes tout au long de ce travail. Qu'elle en soit remerciée chaleureusement.

Je tiens également à remercier Monsieur NECHTSCHEIN pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, Monsieur LAFFON pour la gentillesse avec laquelle il a su me faire bénéficier de son expérience technique, Monsieur ROUSSEAU, Mademoiselle BALADDA et tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Résonance Magnétique pour le concours amical qu'ils m'ont apporté .

PLAN

INTRODUCTION

CHAPITRE I - PROPRIETES PHYSIQUES DU SEL DE FREMY - SYNTHESE

1. PROPRIETES PHYSIQUES : CRISTALLOGRAPHIE - MESURES MAGNETIQUES

2. SYNTHESE

3. BUT DE CE TRAVAIL

CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE MOLECULES DANS L'ETAT TRIPLET

INTRODUCTION

1. L'INTERACTION D'ECHANGE
   - 1.1. Calcul des niveaux d'énergie dans les états singulet et triplet
   - 1.2. L'intégrale d'échange - Son signe
   - 1.3. Action d'un champ magnétique extérieur
   - 1.4. Etude du paramagnétisme en fonction de la température
     - 1.4.1. Susceptibilité magnétique
     - 1.4.2. Intensité des spectres de RPE

2. L'INTERACTION DIPOLAIRE
   - 2.1. Le tenseur dipolaire
   - 2.2. Niveaux d'énergie en champ nul
   - 2.3. Niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique

3. SPECTRE DE R.P.E.
   - 3.1. Structure fine
   - 3.2. Structure hyperfine

4. R.P.E. DANS LE CAS DES POUDRES
   - 4.1. Structure fine
   - 4.2. Structure hyperfine
   - 4.3. Représentation dans l'espace de la variation de l'écart d'entre deux raies en fonction de θ et φ
   - 4.4. Largeur de raie

5. L'ECHANGE ENTRE DIMERES

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. GENERALITES
   - 1.1. Conditions expérimentales
   - 1.2. Description des spectres de RPE

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX - FORME JAUNE
   - 2.1. Mesure de J
     - 2.1.1. Etude de l'écart singulet triplet J à partir de la variation d'intensité des spectres de RPE avec la température
     - 2.1.2. Détermination du coefficient α
   - 2.2. Etude du déplacement des raies en fonction de la température. Variation thermique des paramètres en champ nul et étude de l'échange entre les triplets
     - 2.2.1. Variation de D et E avec la température
     - 2.2.2. Variation de la fréquence d'échange avec la température
       - (i) Calcul de ν à partir du déplacement des raies
       - (ii) Calcul de ν à partir de l'élargissement des raies
   - 2.3. Structure hyperfine

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX - FORME BRUNE
   - 3.1. Mesure de J
     - 3.1.1. Détermination de J à partir de la variation des spectres de RPE avec la température
     - 3.1.2. Détermination de α à partir des mesures de nombre de spins
   - 3.2. Etude du déplacement des raies en fonction de la température. Variation thermique de D et E. Echange entre triplets
     - 3.2.1. Variation de D et E avec la température
     - 3.2.2. Variation de la fréquence d'échange avec la température
       - 3.2.2.1. Détermination de ν à partir des déplacements des raies
       - 3.2.2.2. Détermination de ν à partir de l'élargissement des raies
   - 3.3. Structure hyperfine

CHAPITRE IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

1. CONSTITUTION DES DIMERES

2. MOUVEMENT ET ECHANGE

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

- I N T R O D U C T I O N -

Dans le cadre de l'étude des propriétés magnétiques des radicaux libres nitroxydes à l'état solide, nous nous sommes intéressés plus spécialement au sel de Frémy (nitrosodisulfonate de potassium). A l'état solide, il se dimérise et peut se présenter sous deux formes cristallines distinctes : l'une orange jaune, diamagnétique à température ambiante, l'autre orange brune, faiblement paramagnétique à température ambiante.

La structure cristallographique de la forme brune, met en évidence une distance de 2,86 Å entre les groupements NO. Nous avons pensé que cette distance était trop grande pour que les électrons des monomères soient parfaitement appariés (ce que confirment les mesures de susceptibilité) et qu'un état triplet accessible thermiquement pouvait être observé. Nous avons effectivement observé cet état triplet dans la forme brune; un état triplet est également présent dans la forme jaune du sel de Frémy.

L'étude des spectres de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) d'échantillons polycristallins nous a permis :

- de mesurer les paramètres en champ nul et l'écart singulet triplet
- d'expliquer, par la mise en évidence d'une variation de l'écart singulet triplet avec la température, des contradictions apparentes entre mesures de susceptibilité statique et variation d'intensité des spectres de R.P.E. avec la température.
- de mettre également en évidence une variation thermique des paramètres en champ nul.
- d'étudier les fréquences d'échange en fonction de la température

Nous présentons ici, l'ensemble des résultats obtenus pour les deux formes cristallines du sel de Frémy.

- C H A P I T R E I -

PROPRIETES PHYSIQUES DU SEL DE FREMY-SYNTHESE

1. PROPRIETES PHYSIQUES : CRISTALLOGRAPHIE - MESURES MAGNETIQUES

Le nitrosodisulfonate de potassium fut préparé pour la première fois par FREMY [1] en 1845.
Il se présente sous la forme d'un solide jaune, donnant en solution aqueuse, une coloration violette.
Il existe également une série de sels d'ions radicalaires nitrosodisulfonates : $NO(SO_3)\overline{2}$ (sels de sodium, de césium, de rubidium etc... [2]), mais l'essentiel des études concerne le sel de Frémy.

HANTZCH et SEMPLE [3] en 1895, AMUSSEN [4] en 1933, comparèrent le sel de Frémy au tétroxyde d'azote et pensèrent que les solutions contenaient des ions nitrosodisulfonates monomères, tandis que le solide jaune, diamagnétique, était constitué de dimères. La nature radicalaire du sel en solution, fut confirmée en 1951 par PAKE, TOWSEND et WEISSMANN [5], qui en étudièrent la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Depuis ce composé fit l'objet de nombreuses autres études de résonance magnétique [6-11]

En 1968, MOSER et HOWIE [12], mirent en évidence, par une étude aux rayons X, deux formes cristallines distinctes : une forme orange jaune et une forme orange brune, toutes deux tricliniques*. La détermination de la structure,

* MOSER et HOWIE [12-13], attribuent une structure monoclinique à la forme jaune et une structure triclinique à la forme brune : HOWIE nous a fait savoir, qu'une étude ultérieure plus détaillée, avait permis de montrer que la forme jaune était aussi triclinique, et non monoclinique. Les paramètres corrigés, déterminés par ces auteurs sont :

$a = 9,41\ \text{A}^\circ$	$b = 7,71\ \text{A}^\circ$	$c = 5,51\ \text{A}^\circ$
$\alpha = 110,9°$	$\beta = 110,6°$	$\gamma = 98,9°$

de la forme brune [13], permet de mettre en évidence le regroupement des molécules, par paires, autour d'un centre de symétrie. La figure 1 rend compte des distances interatomiques pour cette forme. La structure exacte de la forme jaune n'est pas encore connue.

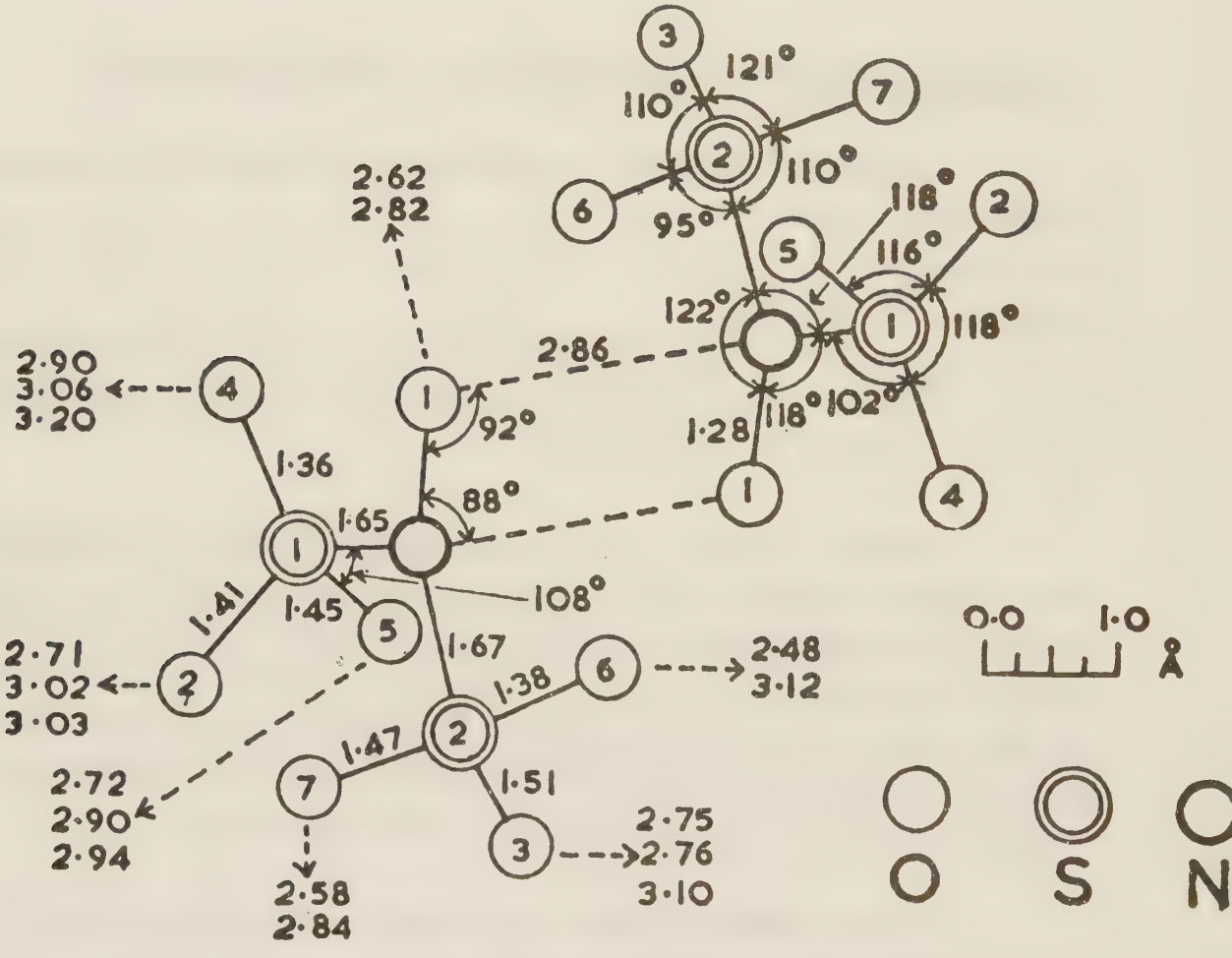


Figure 1 : Angles et distances interatomiques dans la forme brune du sel de Frémy, d'après MOSER et HOWIE [13].

Les mesures de susceptibilité magnétique des deux formes, effectuées par MOSER et HOWIE, montrèrent que la forme jaune était diamagnétique à la température ambiante, tandis que la forme brune était faiblement paramagnétique ($\chi p = 444,0 \pm 20,0 \times 10^{-6}$ uem cgs, valeur obtenue après correction de diamagnétisme). Par ailleurs en R.P.E., ils observèrent bien une large raie à

3300 gauss, dans le cas de la forme brune, mais ils ne purent détecter aucune absorption dans le cas de la forme jaune. MOSER et HOWIE en concluèrent que la forme jaune contenait un "véritable dimère" formé de deux anions nitrosodisulfonates reliés par un pont peroxyde, et que "cette forme méritait le nom de peroxylamine disulfonate".

Le paramagnétisme de la forme brune, les amenèrent à penser, par contre, "qu'elle contenait essentiellement des ions nitrosodisulfonates monomères".
Nous verrons par la suite, qu'une distinction aussi nette entre les deux formes, n'est pas justifiée.

2. SYNTHESE

Nous avons préparé les deux formes cristallines, selon la méthode de MOSER et HOWIE [12].

La synthèse se fait de la manière suivante :

1) Préparation de l'acide hydroxylamine disulfonique, $HON(SO_3\ Na)_2$: celui-ci est obtenu par action du nitrite de sodium et de l'acide acétique sur le bisulfite de sodium.

2) Oxydation de l'hydroxylamine disulfonate par le permanganate. On obtient le radical libre : $(SO_3Na)_2\ NO^{\bullet}$.

3) Action du chlorure de potassium sur le nitrosodisulfonate de sodium qui donne le sel de Frémy de potassium : $(SO_3K)_2\ NO^{\bullet}$.
Ces réactions doivent être effectuées à 0°C : On maintient cette température en opérant dans un bain de glace et en ajoutant de la glace pilée dans la solution, chaque fois que cela est nécessaire.

4) Recristallisations :
Nous avons eu quelques difficultés à séparer les deux formes, jaune et brune.
Nous n'avons pu obtenir la forme brune selon la méthode de MOSER et HOWIE (seconde recristallisation "à partir d'une solution saturée à 50°C dans du bicarbonate de potassium 2M, refroidi à 30°C"), mais nous l'avons obtenu lors d'une première recristallisation dans du bicarbonate de potassium 2M, après dissolution à 50°C de 3 grammes de composé pour 100 ml de solution

et refroidissement à température ambiante. Par la suite, nous n'avons pu reproduire ce résultat. Par contre nous avons obtenu facilement la forme jaune par recristallisation de solutions à 3 % en poids par volume dans de l'acétate de potassium M, entre 30° et 0°C, selon la méthode MOSER et HOWIE. La couleur, l'aspect présenté au microscope ainsi que des diagrammes de diffraction de rayons X de ces deux formes, ont permis de les différencier.

HOWIE [14], nous a fait part des difficultés qu'il a lui-même rencontrées lors de la recristallisation de la forme brune. En effet il étudia ultérieurement l'influence sur les conditions de recristallisation des paramètres suivants :

- Choix du sel de potassium servant à préparer la solution,
- Concentration du sel de potassium en solution,
- PH de la solution,
- Quantité de sel de Frémy dissoute et la température à laquelle le solvant est saturé en sel de Frémy.

Il ne put établir aucune corrélation nette entre la variation de ces paramètres et le résultat de la cristallisation, mais il tire cependant les conclusions suivantes :
On favorise la formation de la forme orange brune en laissant refroidir la solution chaude saturée à 50°C, à la température de 30°C, pendant 6 à 12 heures. Un refroidissement au-dessous de 30°C favorise la formation de la forme jaune. De même, en refroidissant rapidement la solution dans un bain de glace, on obtient également la forme jaune.

3. BUT DE CE TRAVAIL

La détermination de la structure de la forme brune [13], met en évidence des distances entre monomères relativement grandes (la plus courte distance entre monomères est de 2,86 Å) et il ne peut exister de liaison covalente entre monomères. Nous avons pensé que les électrons non appariés, étant en interaction, un état triplet pouvait être mis en évidence, et qu'éventuellement il pouvait en être de même dans la forme jaune.

Nous avons effectivement observé et étudié au moyen de la R.P.E., cet état triplet dans les deux formes du sel de Frémy et nous présentons les résultats de cette étude.

- C H A P I T R E II -

ETUDE THEORIQUE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE MOLECULES DANS L'ETAT TRIPLET

INTRODUCTION

Les mesures de susceptibilité magnétique et la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), jouent un rôle important dans l'étude d'états triplets d'une grande variété de systèmes chimiques.

Les mesures de susceptibilité statique de nombreuses molécules phosphorescentes [15], par exemple, permirent de penser que l'état à partir duquel la phosphorescence se produisait, était un état triplet.

En 1958, la première expérience de R.P.E., confirma ce résultat : HUTCHISON et MANGUM [16] observèrent la R.P.E. de l'état triplet de molécules de naphtalène dans une matrice de durène, les molécules de naphtalène étant excitées optiquement.

VAN DER WAALS et DE GROOT [17], ainsi que de nombreux autres auteurs [18] étudièrent les spectres de solutions dans des verres, des composés tels que le naphtalène, le coronène, le triphénylène etc...

Outre dans les composés organiques phosphorescents, un état triplet est également observé dans :

a) les paires d'ions radicalaires [19]

b) les cristaux ioniques moléculaires : ce sont des sels d'ions radicalaires de formule générale: $\left[M^{+}A^{-}\right]_a A_b$ ou $\left[D^{+}Y^{-}\right]_a D_b$, où A^{-} et D^{+} sont les ions radicalaires organiques formés par une molécule A "accepteur d'électron" ou une molécule D "donneur d'électron", et M^{+} et Y^{-} sont les ions de signe contraire.

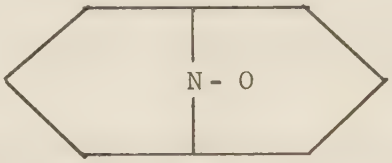
Citons par exemple :

- le sel de Wurster $(TMPD)^+ ClO_4^-$ [20-25]
- les sels de TCNQ $\left[(C_2H_5)_3NH\right]^+ (TCNQ)_2^-$, $\left[(C_6H_5)_3XCH_3\right]^+(TCNQ)_2^-$ avec X = P ou A_s par exemple [26-31]

c) Les biradicaux organiques [32]

Certains radicaux tels que le sel de Frémy s'associent par paires dans l'état solide. On peut citer également

- NO [33]
- le composé de formule :



[34-35]

qui fait l'objet d'études dans notre laboratoire.

1. L'INTERACTION D'ECHANGE

Nous présentons l'interaction d'échange en étudiant un dimère formé de deux électrons de spins $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ se déplaçant dans le champ coulombien de deux noyaux A et B supposés fixes [36].

La fonction d'onde électronique totale du système, dépend à la fois du spin des électrons, et de leurs coordonnées. Cette fonction d'onde est antisymétrique : si la fonction d'espace est symétrique, la fonction de spin est antisymétrique et vice versa. Les spins des deux électrons peuvent être parallèles ou antiparallèles : dans le premier cas (S = 1) on obtient trois états dégénérés correspondant aux trois valeurs du nombre quantique $m_s = + 1, 0, - 1$, c'est l'état triplet; et dans le second cas un état S = 0; l'état singulet. La fonction de spin correspondant à l'état triplet est nécessairement symétrique et la fonction de spin correspondant à l'état singulet antisymétrique. Dès lors la fonction des coordonnées est

- antisymétrique dans l'état triplet
- symétrique dans l'état singulet

La fonction d'onde totale du système est le produit des fonctions d'espace $\varphi(1,2)$ par les fonctions de spin $\chi(\alpha, \beta)$

$$T\psi = \varphi^a (1,2)\ \chi^s (\alpha, \beta) \text{ pour l'état triplet}$$
$$S\psi = \varphi^s (1,2)\ \chi^a (\alpha, \beta) \text{ pour l'état singulet}$$

1.1. Calcul des niveaux d'énergie dans les états singulet et triplet

L'Hamiltonien électrique s'écrit [36]

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \qquad (1)$$

$H_i = T_i + V_i$ représente la somme de l'énergie cinétique T_i, ($T_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2$) et de l'énergie potentielle V_i ($V_i = -\frac{1}{r_{Ni}}$) de l'électron i (i = 1 ou 2) dans le champ des noyaux, et où $H_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ est l'énergie d'interaction des électrons.

La fonction d'espace peut se mettre sous la forme :

$$\varphi(1,2) = \frac{1}{2}\left[\varphi(1,2) + \varphi(2,1)\right] + \frac{1}{2}\left[\varphi(1,2) - \varphi(2,1)\right]$$

Elle a deux composantes $\left(\varphi(1,2) + \varphi(2,1)\right)$ et $\left(\varphi(1,2) - \varphi(2,1)\right)$ orthogonales dont la première est symétrique et correspond à l'état singulet et la seconde est antisymétrique et correspond à l'état triplet. Dans l'état singulet où la fonction est symétrique, l'opérateur de permutation P_{12} des deux particules, agit sur la fonction $\varphi(1,2)$ de telle sorte que :

$$P_{12}\ \varphi^a(1,2) = -\varphi^a(1,2) \quad \text{(permutation impaire)}$$

alors que dans l'état triplet P_{12} agit sur $\varphi^s(1,2)$:

$$P_{12}\ \varphi^s(1,2) = \varphi^s(1,2)$$

Les deux composantes normalisées des fonctions d'espace s'écrivent alors :

$$\varphi^a(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi(1,2) - \varphi(2,1) \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(1,2) - P\,\varphi(1,2) \right] \qquad (2)$$

$$\varphi^s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi(1,2) + \varphi(2,1) \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi(1,2) + P\,\varphi(1,2) \right] \qquad (3)$$

On obtient les valeurs de l'énergie :

$$^1E = \frac{\langle \varphi(1,2) + P\,\varphi(1,2) \mid H \mid \varphi(1,2) + P\,\varphi(1,2) \rangle}{\langle \varphi(1,2) + P\,\varphi(1,2) \mid \varphi(1,2) + P\,\varphi(1,2) \rangle}$$

pour l'état singulet

et

$$^3E = \frac{\langle \varphi(1,2) - P\,\varphi(1,2) \mid H \mid \varphi(1,2) - P\,\varphi(1,2) \rangle}{\langle \varphi(1,2) - P\varphi(1,2) \mid \varphi(1,2) - P\,\varphi(1,2) \rangle}$$

pour l'état triplet

L'hamiltonien du système est symétrique par rapport à toutes les particules, cela signifie que H commute avec P.
Il vient alors :

$$^1E = \frac{\langle \varphi(1,2) \mid H \mid \varphi(1,2) \rangle + \langle \varphi(1,2) \mid HP \mid \varphi(1,2) \rangle}{1 + \langle \varphi(1,2) \mid P \mid \varphi(1,2) \rangle} \qquad (4)$$

et

$$^3E = \frac{\langle \varphi(1,2) \mid H \mid \varphi(1,2) \rangle - \langle \varphi(1,2) \mid HP \mid \varphi(1,2) \rangle}{1 - \langle \varphi(1,2) \mid P \mid \varphi(1,2) \rangle} \qquad (5)$$

1.2. L'intégrale d'échange - Son signe

Nous définirons l'intégrale d'échange $\mathcal{J}$ par la relation

$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} \left(^1E - ^3E \right)$$

cela implique que pour $\mathcal{J} > 0$ on a $^3E < ^1E$, ce qui correspond à un état triplet fondamental.

$$\mathcal{J} = \frac{\langle \varphi(1,2) \mid HP \mid \varphi 12 \rangle - \langle \varphi(1,2) \mid P \mid \varphi(1,2) \rangle \langle \varphi(1,2) \mid H \mid \varphi(1,2) \rangle}{1 - \langle \varphi(1,2) \mid P \mid \varphi(1,2) \rangle^2}$$

(6)

Considérons le modèle dans lequel les deux électrons occupent les deux orbitales normalisées a et b :

$\varphi(1,2) = a(1)\ b(2)$

L'intégrale de recouvrement est :

$$S_{ab} = \int a^*(1)\ b(1)\ dv_1$$

alors $\quad < \varphi \mid P \mid \varphi > = \mid S_{ab} \mid^2$

et $\quad = \dfrac{< a(1)\ b(2) \mid H \mid b(1)\ a(2) > - \mid S_{ab} \mid^2 < a(1)\ b(2) \mid H \mid a(1)\ b(2) >}{1 - \mid S_{ab} \mid^4}$

- Lorsque, par symétrie, les fonctions a et b sont orthogonales, le recouvrement S_{ab} est rigoureusement nul, la séparation singulet-triplet se réduit à l'expression simplifiée :

$$= < a(1)\ b(2) \mid \frac{e^2}{r_{12}} \mid b(1)\ a(2) > = e^2 \iint \frac{a^*(1)\ b(1)\ a(2)\ b^*(2)}{r_{12}}\ dv_1\ dv_2 \quad (7)$$

connue sous le nom d'intégrale d'échange d'Heisenberg. Cette intégrale étan positive <u>l'état fondamental est l'état triplet</u> [32].

- En l'absence de condition de symétrie imposant une stricte orthogonalité entre a et b on ne peut pas négliger l'intégrale de recouvrement S_{ab} ; la séparation singulet-triplet s'écrit donc :

$$= \frac{1}{[1-|S_{ab}|^4]} \Big[< a(1) \mid H_1 \mid b(1) > S_{ba} + < b(2) \mid H_2 \mid a(2) > S_{ab}$$

$$+ < a(1)\ b(2) \mid \frac{e^2}{r_{12}} \mid b(1)\ a(2) >$$

$$- |S_{ab}|^2 \Big\{ < a(1) \mid H_1 \mid a(1) > + b(2) \mid H_2 \mid b(2) > + < a(1)\ b(2) \mid \frac{e^2}{r_{12}} \mid a(1)\ b(2) > \Big\} \Big]$$

Lorsque la distance r_{12} est suffisamment faible peut devenir négative et <u>l'état fondamental est le singulet</u>. Au fur et à mesure que la distance r_{12} croît, l'écart singulet triplet va en décroissant et l'on peut éventuellement obtenir un renversement du signe de .

1.3. Action d'un champ magnétique extérieur

L'interaction d'échange est représentée par l'opérateur

$$H_{éch} = - 2 J S_1 S_2 \qquad (8)$$

En présence d'un champ magnétique extérieur H, l'Hamiltonien du système devient :

$$\mathcal{H} = g \beta H . S - 2 J S_1 S_2 \qquad (9)$$

g = facteur de Landé

β = magnéton de Bohr

Le champ magnétique a pour effet de décomposer le niveau triplet en trois niveaux également espacés correspondant aux trois valeurs de m_s : $m_s = + 1$, $m_s = 0$, $m_s = - 1$ (figure 2).

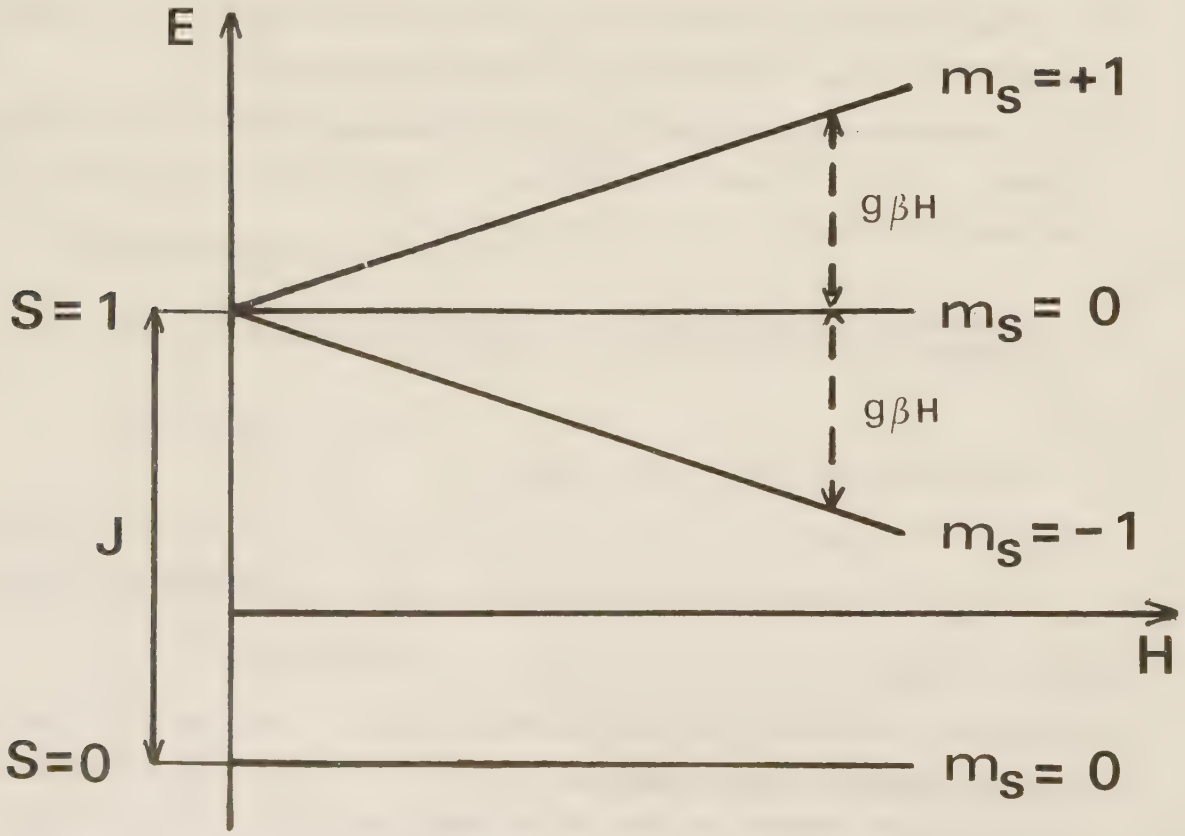


Figure 2 : Disposition des niveaux d'énergie du dimère en présence d'un champ magnétique (singulet fondamental).

1.4. Etude du paramagnétisme en fonction de la température, (dans le cas où le singulet est fondamental)

Nous étudions les propriétés magnétiques d'un solide constitué de dimères du type précédent dont l'état fondamental est l'état singulet. Nous négligeons les interactions entre dimères.

Soient N_S, N_T^{-1}, N_T°, N_T^{+1} les nombres de centres paramagnétiques dans les états singulet et triplet ($m_s = -1, 0, +1$) respectivement, et le nombre de centres total dans l'état triplet.

Soit $J = 2\,\delta$ l'écart singulet-triplet et $\omega = g\,\beta\,H$ l'écart entre les niveaux du triplet.

Les rapports des populations des 3 niveaux de triplet et du niveau de singulet en équilibre thermique sont, d'après la statistique de Boltzman :

$$\frac{N_T^{+1}}{N_S} = e^{\frac{-J+\omega}{kT}} \qquad (10)$$

$$\frac{N_T^{\circ}}{N_S} = e^{\frac{-J}{kT}} \qquad (11)$$

$$\frac{N_T^{-1}}{N_S} = e^{\frac{-J-\omega}{kT}} \qquad (12)$$

1.4.1. Susceptibilité magnétique

Le paramagnétisme provient des molécules dans l'état triplet et le moment magnétique total s'écrit :

$$M = -g\,\beta\left(N_T^{1} - N_T^{-1}\right)$$

On obtient avec $\mathcal{N} = N_T^{1} + N_T^{\circ} + N_T^{-1}$ et les relations (10), (11) et (12)

$$M = \frac{2\,g^2\,\beta^2\,\mathcal{N}\,H}{3kT} = \chi_P\,H$$

la susceptibilité molaire χ_P s'écrit alors

$$\chi_P = \frac{2\, g^2\, \beta^2\, \mathcal{N}}{3kT} \qquad (13) \text{ avec } \mathcal{N} = \frac{3N}{3+\exp \frac{J}{kT}}$$

La figure 3 donne l'allure des courbes de variation de la susceptibilité en fonction de la température.

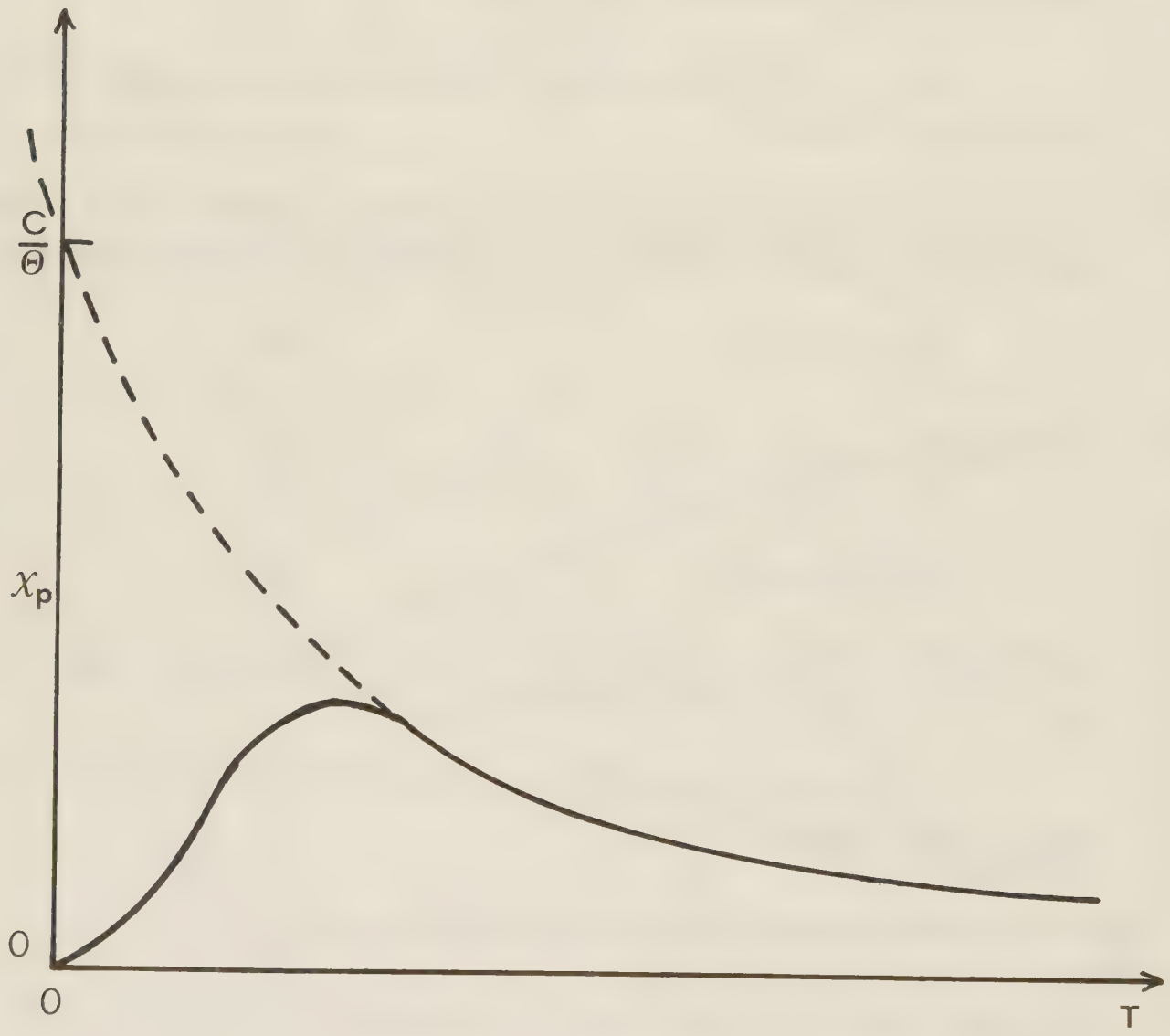


Figure 3 : Variation de la susceptibilité molaire dans un modèle de paires (en pointillés : loi de Curie Weiss).

1.4.2. Intensité des spectres de R.P.E.

L'intensité d'une raie de résonance correspondant à une transition entre deux états m et n est proportionnelle à la différence de populations d'une part, et à la probabilité de transition P_{mn} d'autre part.
($P_{mn} \alpha | < m | S_x | n > |^2$)

$$\text{Soit } I \alpha \left(N_T^{1} - N_T^{-1} \right) P_{mn} \qquad (14)$$

Dans le cas particulier que nous étudions

$$P_{mn} = P_{0-1} = P_{-10} = P_{10} = \frac{1}{2}$$

et nous avons $I\alpha \dfrac{N\, g\, \beta\, H}{kT\ (\exp \frac{J}{kT} + 3)}$ (15)

A basse température, $\frac{J}{kT} \gg 1$, les molécules sont "diluées thermiquement" et les interactions d'échange entre ces molécules, sont négligeables. A plus haute température les spectres sont modifiés par ces interactions.

2. L'INTERACTION DIPOLAIRE

L'énergie d'un dipole électronique de moment - g β $\vec{S}_1$ dans le champ d'un second dipole de moment - g β $\vec{S}_2$ est décrit par l'Hamiltonien d'interaction dipolaire :

$$\mathcal{H}_D = g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\vec{S}_1 \vec{S}_2}{(r_{12})^3} - \frac{3(\vec{S}_1 . \vec{r}_{12})\ (\vec{S}_2 . \vec{r}_{12})}{(r_{12})^5} \right\} \qquad (16)$$

r_{12} étant la distance entre les deux électrons.

2.1. Le tenseur dipolaire

En l'absence de champ magnétique externe, l'interaction dipolaire introduit un déplacement des niveaux d'énergie dans l'état triplet.

Les niveaux d'énergie W sont les racines du déterminant :

$$| \mathcal{H}_{ij} - W S_{ij} | = 0 \qquad (17)$$

où $$\mathcal{H}_{ij} = < {}^3\psi_k^i | \mathcal{H}_D | {}^3\psi_k^j > \qquad (18)$$

La fonction d'onde ${}^3\psi_k^i$ est la fonction produit de la fonction de coordonnées φ_k par la fonction de spin χ_i.

Posons $\Lambda_{pq} = g^2 \beta^2 (r_{12}^3 - 3 p_{12}^2) r_{12}^{-5}$ pour $p = q$

$\Lambda_{pq} = - 3 g^2 \beta^2 (p_{12} q_{12}) r_{12}^{-5}$ pour $p \neq q$

$p,q = x, y, z$

Alors $$\mathcal{H}_{ij} = < \varphi_k \chi_i | \sum_{p,q} \Lambda_{pq} S_{1p} S_{2q} | \varphi_k \chi_j >$$

$$= \sum_{p,q} \Omega_{pq} < \chi_i | S_{1p} S_{2q} | \chi_j >$$

avec $\Omega_{pq} = < \varphi_k | \Lambda_{pq} | \varphi_k >$

$\Omega_{pq} = g^2 \beta^2 < (r_{12}^2 - 3 p_{12}^2) r_{12}^{-5} >$ pour $p = q$

$\Omega_{pq} = - 3 g^2 \beta^2 < (p_{12} q_{12} r_{12}^{-5} >$ pour $p \neq q$

et $$\mathcal{H}_{ij} = < \chi_i | \sum_{p,q} \Omega_{pq} S_{1p} S_{2q} | \chi_j > \qquad (19)$$

$$= < \chi_i | \mathcal{H}_S | \chi_j >$$

$\mathcal{H}_S$ = Hamiltonien de spin = $\sum_{p,q} \Omega_{p,q} S_{1p} S_{2q}$ (20)

à l'aide des relations $S_p^2 = 2 S_{1p} S_{2p} + \frac{1}{2}$

et $S_p S_q + S_q S_p = 2 (S_{1p} S_{2q} + S_{2p} S_{1q})$

L'Hamiltonien de spin $\mathcal{H}_S$ s'exprime en fonction du spin total S sous la forme

$$\mathcal{H}_D = \sum_{p,q} \frac{\Omega_{pq}}{2} S_p S_q$$

c'est-à-dire un Hamiltonien de spin effectif du type

$$\mathcal{H}_D = - \vec{S} . D . \vec{S} \qquad (21)$$

où D est un tenseur à trace nulle, dont les composantes sont

$$D_{pq} = - \frac{1}{2} \Omega_{pq}$$

La diagonalisation de la matrice des éléments D_{pq}, donne une matric dont les éléments diagonaux X, Y, Z sont les valeurs principales du tenseur dans un nouveau système d'axes XYZ.

On peut alors écrire :

$$\mathcal{H}_D = - X S_x^2 - Y S_y^2 - Z S_z^2 \qquad (22)$$

avec $$X = - \frac{1}{2} < \varphi_k \mid g^2 \beta^2 (r_{12}^2 - 3 x_{12}^2) r_{12}^{-5} \mid \varphi_k >$$

$$Y = - \frac{1}{2} < \varphi_k \mid g^2 \beta^2 (r_{12}^2 - 3 y_{12}^2) r_{12}^{-5} \mid \varphi_k > \qquad (23)$$

$$Z = - \frac{1}{2} < \varphi_k \mid g^2 \beta^2 (r_{12}^2 - 3 z_{12}^2) r_{12}^{-5} \mid \varphi_k >$$

$$\mathcal{H}_D = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right] + E \left[S_x^2 - S_y^2 \right] \qquad (24)$$

$$D = - \frac{3}{2} Z = \frac{3 g^2 \beta^2}{4} < \frac{r_{12}^2 - 3 z_{12}^2}{r_{12}^5} > \qquad (25)$$

$$E = - \frac{1}{2} (X - Y) = \frac{3 g^2 \beta^2}{4} < \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} > \qquad (26)$$

D et E sont les paramètres de déplacement en champ nul.

2.2. Niveaux d'énergie en champ nul

En l'absence de champ externe l'Hamiltonien (24) est diagonal dans la base des fonctions :

$$| T_X > = \frac{1}{\sqrt{2}} | \beta_1 \beta_2 - \alpha_1 \alpha_2 >$$

$$| T_Y > = \frac{1}{\sqrt{2}} | \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_2 >$$

$$| T_Z > = \frac{1}{\sqrt{2}} | \alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2 >$$

La matrice représentative de l'Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{array}{c|ccc} & & & \\ < T_X | & \frac{1}{3} D - E & 0 & 0 \\ < T_Y | & 0 & \frac{1}{3} D + E & 0 \\ < T_Z | & 0 & 0 & -\frac{2}{3} D \end{array} \qquad (27)$$

La figure 4 représente le déplacement des niveaux d'énergie en champ nul.

2.3. Niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique

En présence d'un champ magnétique externe, l'Hamiltonien de spin devient :

$$\mathcal{H}_S = \beta \vec{H} \tilde{g} \vec{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right] + E \left[S_x^2 - S_y^2 \right] \qquad (28)$$

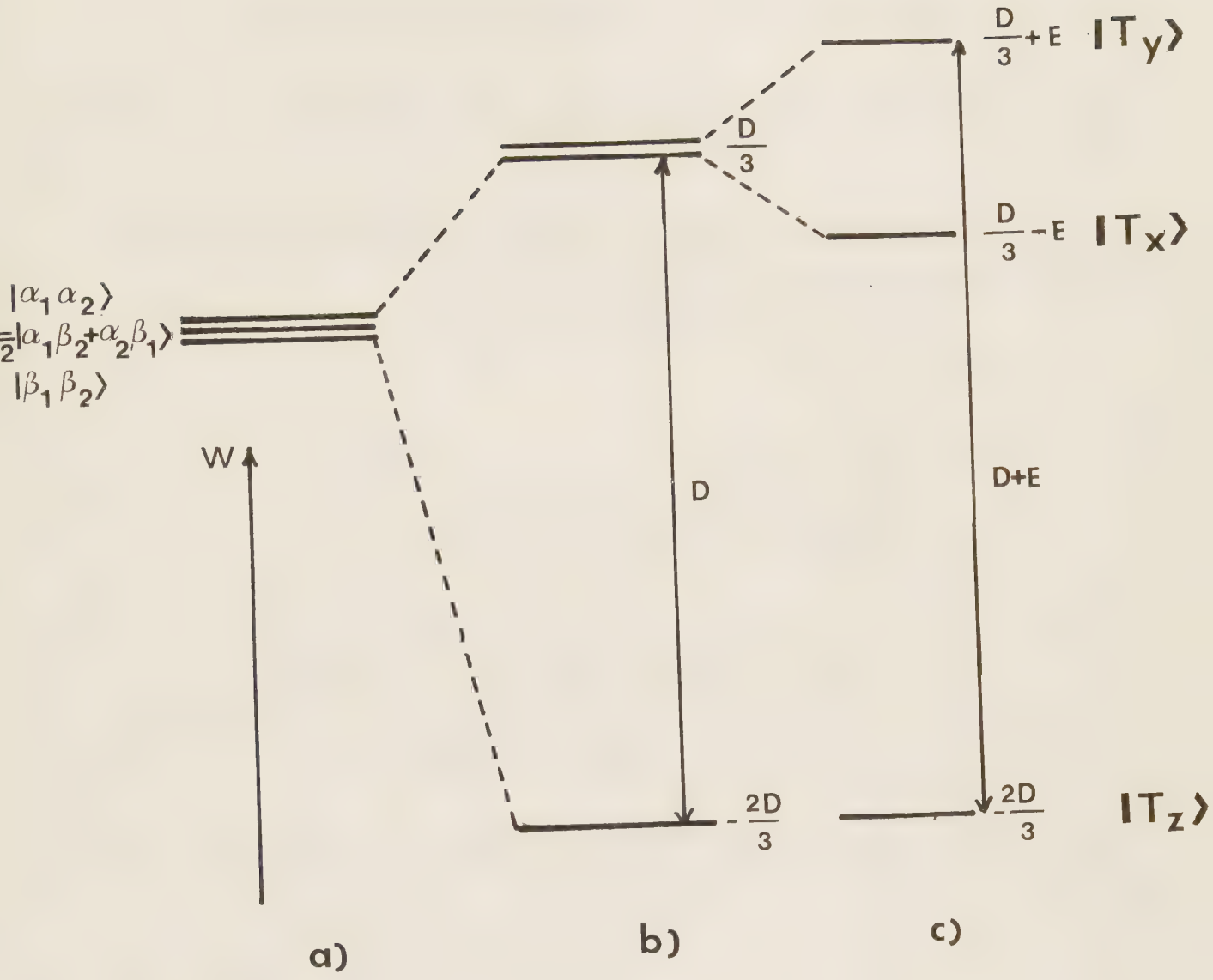


Figure 4 : a) Niveaux d'énergie sans interactions spin-spin
b) Niveaux dans le cas d'une symétrie cylindrique
c) Cas général

Si on suppose que le tenseur $\tilde{g}$ est isotrope, $\mathcal{H}_S$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_S = g\,\beta\,H\,(\ell\,S_x + m\,S_y + n\,S_z) + D\,(S_z^2 - \tfrac{1}{3}S^2) + E\,(S_x^2 - S_y^2)$$

où ℓ, m, n sont les cosinus directeurs de H selon les axes X, Y, Z, du tenseur fin.

On peut écrire la matrice représentative de cet Hamiltonien dans la base des classiques fonctions d'ondes du triplet :

$$\chi_T^{1} = \alpha_1\,\alpha_2$$

$$\chi_T^{\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\alpha_1\,\beta_2 + \alpha_2\,\beta_1) \qquad (29)$$

$$\chi_T^{-1} = \beta_1\,\beta_2$$

Dans ces conditions le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3}D + g\,\beta\,H\,n - W & \frac{1}{\sqrt{2}}\,g\,\beta\,H(\ell - im) & E \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\,g\,\beta H\,(\ell + im) & -\frac{2}{3}D - W & \frac{1}{\sqrt{2}}\,g\,\beta\,H(\ell - im) \\ E & \frac{1}{\sqrt{2}}\,g\,\beta\,H\,(\ell+im) & \frac{1}{3}D - g\,\beta\,H\,n - W \end{vmatrix} = 0 \qquad (30)$$

et les niveaux d'énergie sont les solutions de l'équation :

$$-\,(W - \tfrac{D}{3} + E)(W - \tfrac{D}{3} - E)(W + \tfrac{2D}{3}) + (g\beta H)^2\left[(W+\tfrac{2}{3}D) - D(\ell^2+m^2) + E(\ell^2-m^2)\right] = 0 \qquad (31)$$

Cas particuliers

a) H est parallèle à l'axe Z

$\ell = m = 0$

$n = 1$

$$W_1 = -\frac{2}{3} D$$

$$W_2 = \frac{D}{3} - \left[E^2 + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

$$W_3 = \frac{D}{3} + \left[E^2 + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

b) H parallèle à l'axe X

$\ell = 1$
$m = n = 0$

$$W_1 = -\left(\frac{D - 3E}{6}\right) - \left[\frac{(D + E)^2}{4} + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

$$W_2 = \frac{D}{3} - E$$

$$W_3 = -\left(\frac{D - 3E}{6}\right) + \left[\frac{(D + E)^2}{4} + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

c) H parallèle à l'axe Y

$\ell = n = 0$
$m = 1$

$$W_1 = -\left(\frac{D + 3E}{6}\right) - \left[\frac{(D - E)^2}{4} + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

$$W_2 = -\left(\frac{D + 3E}{6}\right) + \left[\frac{(D - E)^2}{4} + (g \beta H)^2\right]^{1/2}$$

$$W_3 = \frac{D}{3} + E$$

La figure 5 montre les niveaux d'énergie obtenus pour chacune de ces trois orientations, en fonction de H. On note que si l'énergie Zeeman est très supérieure à l'énergie dipolaire, le spin est quantifié le long du champ magnétique et les fonctions propres de l'Hamiltonien sont au premier ordre celles de S_z (Z étant un axe coïncidant avec le champ magnétique).

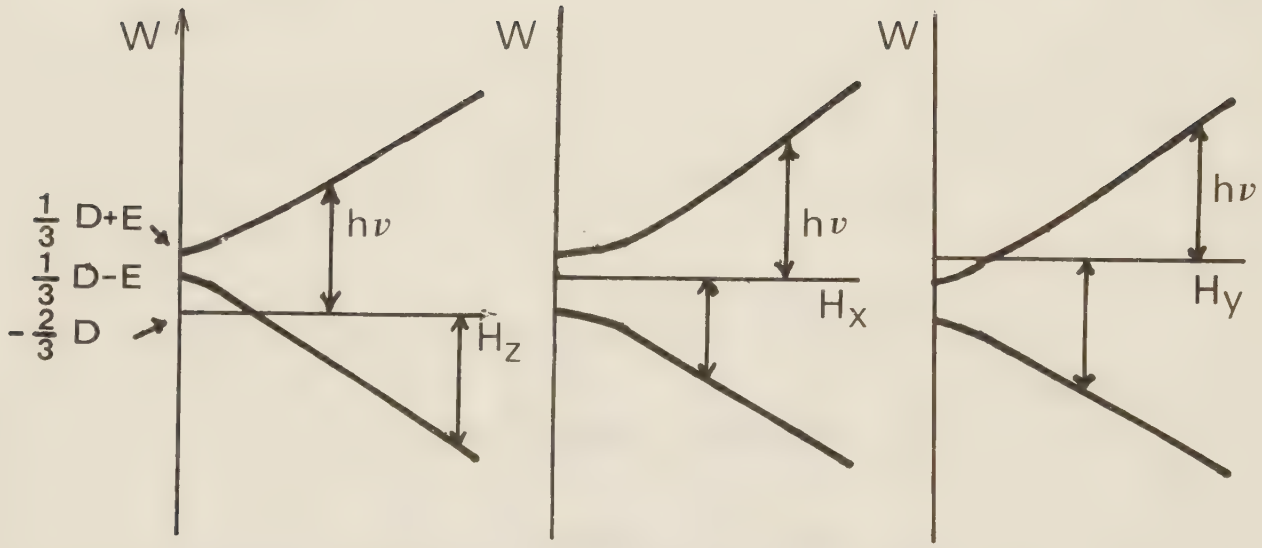


Figure 5 : Déplacement Zeeman pour des champs magnétiques parallèles aux axes principaux.

3. SPECTRE DE R.P.E.

3.1. Structure fine

Lorsque l'énergie Zeeman est très supérieure à l'énergie d'interaction dipolaire, les transitions $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = +1$ et $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = -1$, sont les seules à avoir une probabilité de transition non négligeable; les éléments non diagonaux de l'Hamiltonien dipolaire dans la base des fonctions de spin $m_s = +1$, $m_s = 0$, $m_s = -1$, sont en effet très petits et la transition "$\Delta m_s = \pm 2$" (ou transition à g = 4) de Van der Waals et de Groot [17], a une intensité trop faible pour pouvoir être observée.

Si la condition précédente n'est pas réalisée, l'interaction dipolaire mélange plus fortement les états de champ fort et la transition "$\Delta m_s = \pm 2$", devient observable.

Lorsque le champ magnétique H est parallèle à l'un des axes principaux X, Y ou Z, et perpendiculaire au champ de radiofréquence H_{rf}, il y a deux transitions $\Delta m_s = \pm 1$ et le calcul des probabilités de transition montre que la transition $\Delta m_s = \pm 2$ n'est autorisée que si le champ magnétique est parallèle au champ radiofréquence. Cependant dès que la direction du champ magnétique s'éloigne de l'un des axes principaux, la transition $\Delta m_s = \pm 2$ devient observable, même lorsque $H_{rf} \perp H$.

Pour une fréquence de résonance hv fixée, lorsque le champ statique est parallèle à X, le spectre des transitions de type $\Delta m_s = \pm 1$ se compose de deux raies, pour des valeurs du champ H_{X_1} et H_{X_2} [42].

$$H_{X_1}^2 = \left(\frac{g_e}{g_X}\right)^2 \left[(H_o - D' + E')\ (H_o + 2E')\right]$$

$$H_{X_2}^2 = \left(\frac{g_e}{g_X}\right)^2 \left[(H_o + D' - E')\ (H_o - 2E')\right] \qquad (32)$$

$$\text{avec } H_o = \frac{h\nu}{g_e\beta}, \quad D' = \frac{D}{g_e\beta}, \quad E' = \frac{E}{g_e\beta} \qquad (33)$$

De même lorsque H // Y

$$H_{Y_1}^2 = \left(\frac{g_e}{g_Y}\right)^2 \left[(H_o - D' - E')\ (H_o - 2E')\right]$$

$$H_{Y_2}^2 = \left(\frac{g_e}{g_Y}\right)^2 \left[(H_o + D' + E')\ (H_o + 2E')\right] \qquad (34)$$

et lorsque H // Z

$$H_{Z_1}^2 = \left(\frac{g_e}{g_Z}\right)^2 \left[(H_o - D')^2 - E'^2\right] \qquad (35)$$

$$H_{Z_2}^2 = \left(\frac{g_e}{g_Z}\right)^2 \left[(H_o + D')^2 - E'^2\right]$$

Ces valeurs sont obtenues à partir des solutions de (30)

g_X, g_Y, g_Z, sont les valeurs principales du tenseur g qui est supposé avoir les mêmes axes principaux que le tenseur fin.

Dans le cas où l'énergie Zeeman est très supérieure à l'énergie dipolaire, et en supposant $g_X = g_Y = g_Z =$ ge isotrope, on obtient les expressions simplifiées :

$$H_{X_1} - H_{X_2} = D - 3E$$

$$H_{Y_1} - H_{Y_2} = D + 3E$$

$$H_{Z_1} - H_{Z_2} = 2D$$

La figure 6 représente l'allure des spectres obtenus dans chacun des cas.

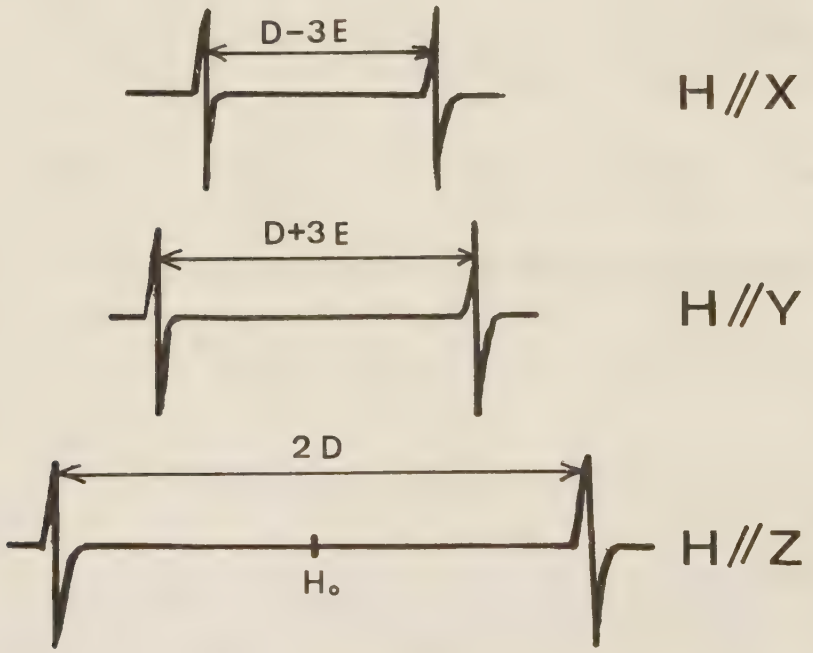


Figure 6 : Allure des spectres de monocristaux dont l'axe principal X, Y ou Z est aligné avec le champ magnétique.

En supposant g isotrope soit $g_X = g_Y = g_Z = g$ (dans le cas du composé étudié), on obtient à partir des relations (32) et (34) :

$$D' = -\frac{1}{4H_o}\frac{g^2}{g_e^2}\left[(H_{X_1}^2 - H_{X_2}^2) + (H_{Y_1}^2 - H_{Y_2}^2)\right] \qquad (36)$$

$$E' = \frac{1}{12H_o}\frac{g^2}{g_e^2}\left[(H_{X_1}^2 - H_{X_2}^2) - (H_{Y_1}^2 - H_{Y_2}^2)\right] \qquad (37)$$

et à partir des relations (35) :

$$D' = -\frac{1}{4H_o}\frac{g^2}{g_e^2}(H_{Z_1}^2 - H_{Z_2}^2) \qquad (38)$$

Calcul de la distance entre les deux raies de type $\Delta m_s = \pm 1$ en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes principaux :

Considérons un système d'axes coïncidant avec les axes principaux X, Y, Z du tenseur fin.

L'Hamiltonien de spin a la forme :

$$\mathcal{H}_S = g\,\beta\,\vec{H}.\,\vec{S} - \vec{S}.\,D.\,\vec{S}$$

où D est le tenseur d'éléments principaux X, Y, Z avec

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{3}D - E \\ Y &= \frac{1}{3}D + E \\ Z &= -\frac{2}{3}D \end{aligned} \qquad (39)$$

Effectuons un changement d'axes : X, Y, Z $\rightarrow \alpha, \beta, \gamma$, de telle manière que l'axe Z se transforme en un axe γ parallèle à H. L'Hamiltonien étant à symétrie cylindrique, on peut choisir librement les axes α et β. Nous prendrons l'axe α dans le plan XY. Dans ce nouveau système on peut calculer les composantes du tenseur D en fonction de X, Y, Z, θ et φ, θ étant l'angle que fait le champ magnétique avec Z et φ l'angle que fait l'axe α avec l'axe X.

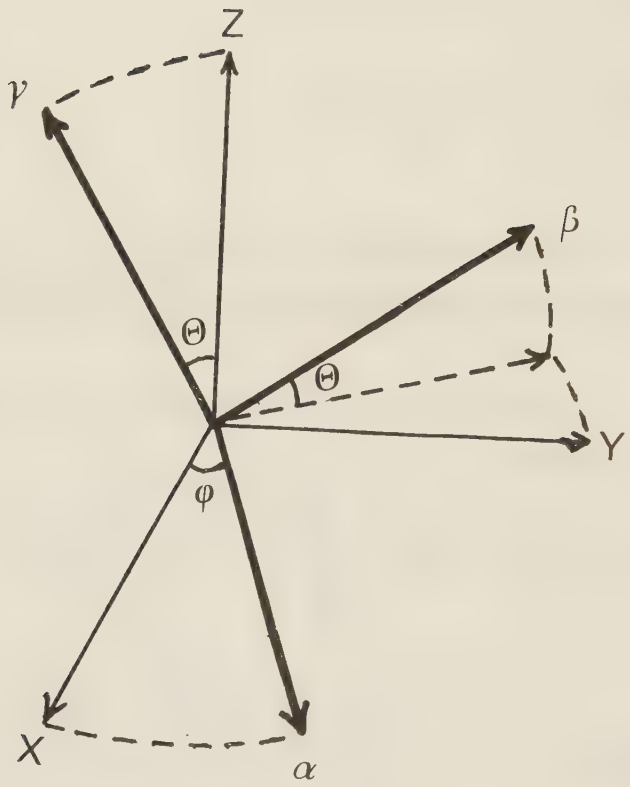


Figure 7 : Changement d'axes X, Y, Z $\rightarrow \alpha, \beta, \gamma$

Ces composantes s'écrivent :

$$D_{\alpha\alpha} = X\cos^2\varphi + Y\sin^2\varphi$$

$$D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha} = -X\sin\varphi\cos\varphi\cos\theta + Y\cos\theta\sin\varphi\cos\varphi$$

$$D_{\alpha\gamma} = D_{\gamma\alpha} = X\sin\varphi\cos\varphi\sin\theta - Y\sin\varphi\cos\varphi\sin\theta \qquad (40)$$

$$D_{\beta\beta} = -X\sin^2\varphi\cos^2\varphi + Y\cos^2\varphi\cos^2\theta + Z\sin^2\theta$$

$$D_{\beta\gamma} = D_{\gamma\beta} = -X\sin^2\varphi\sin\theta\cos\theta - Y\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi + Z\sin\theta\cos\theta$$

$$D_{\gamma\gamma} = X\sin^2\varphi\sin^2\theta + Y\sin^2\theta\cos^2\varphi + Z\cos^2\theta$$

La matrice représentative du terme Zeeman, dans la base des fonctions propres $|\ m_s >$ de S_γ, est diagonale et si l'énergie Zeeman est bien supérieure à l'énergie dipolaire, on obtient au premier ordre les niveaux d'énergie suivants :

$$E_1 = g\ \beta\ H - \frac{1}{2}(D_{\alpha\alpha} + D_{\beta\beta}) - D_{\gamma\gamma}$$

$$E_o = -D_{\alpha\alpha} - D_{\beta\beta} \qquad (41)$$

$$E_{-1} = -g\ \beta\ H - \frac{1}{2}(D_{\alpha\alpha} + D_{\gamma\gamma})$$

et la séparation d entre les deux raies $\Delta m_s = \pm 1$ est :

$$d = \left| (E_1 - E_o) - (E_o - E_{-1}) \right|$$

soit $d = 3 \left| X\sin^2\varphi \sin^2\theta + Y\cos^2\varphi \sin^2\theta + 2\cos^2\theta \right|$ (42)

Lorsque H est orienté suivant X, Y, Z on obtient

$d = D - 3E$ H // X

$d = D + 3E$ H // Y

$d = 2D$ H // Z

L'écart maximum entre deux raies correspond à l'orientation H // Z et a donc pour valeur 2D.

3.2. Structure hyperfine

Pour deux électrons appartenant à deux orbitales équivalentes, centrées sur deux noyaux identiques A et B, l'Hamiltonien d'interaction hyperfine $\mathcal{H}_N$ reste invariant dans la permutation des deux électrons [32, 33]. Si l'écart singulet triplet est très supérieur à l'énergie d'interaction hyperfine électrons noyaux, $\mathcal{H}_N$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_N = \frac{1}{2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) A (\vec{I}_A + \vec{I}_B)$$

où A est le tenseur d'interaction hyperfine du monomère, et le problème se ramène donc à l'interaction d'un spin S = 1 avec deux noyaux d'azote A et B.

Tout se passe comme si le spin électronique S = 1 était couplé à un spin fictif $\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$

et $\mathcal{H}_N = \frac{1}{2}\ \vec{S}.\ A\ \vec{I}$

Le nombre quantique I peut donc prendre les valeurs I = 2, 1, 0.

a) I = 2

Pour chaque valeur de m_s (m_s = + 1, 0, -1), m_I peut prendre 5 valeurs différentes (m_I = 2, 1, 0, -1, -2).

Le couplage du spin S = 1, au spin I = 2 donne donc 15 niveaux d'énergie.

b) I = 1, m_I peut prendre 3 valeurs (+1, 0, -1) pour chaque m_s. On obtient 9 niveaux d'énergie.

c) I = 0, m_I prend une seule valeur (0), pour chaque m_s. Le couplage donne donc 3 niveaux d'énergie.

Au total il y a 27 niveaux d'énergie.

La résolution de l'Hamiltonien de spin

$$\mathcal{H}_S = g\ \beta\ \vec{H}.\ \vec{S} + \frac{1}{2}\ \vec{S}.\ A.\ \vec{I},$$

au premier ordre, conduit en réalité à 11 niveaux d'énergie différents seulement, compte tenu des dégénérescences (figure 8).

$$E = g\ \beta\ H \pm A$$

$$E = g\ \beta\ H \pm \frac{1}{2} A$$

$$E = g\ \beta\ H$$

$$E = 0$$

$$E = - g\ \beta\ H \pm A$$

$$E = - g\ \beta\ H \pm \frac{1}{2} A$$

$$E = - g\ \beta\ H$$

Avec $A = \sqrt{A_{ZX}^2 + A_{ZY}^2 + A_{ZZ}^2}$

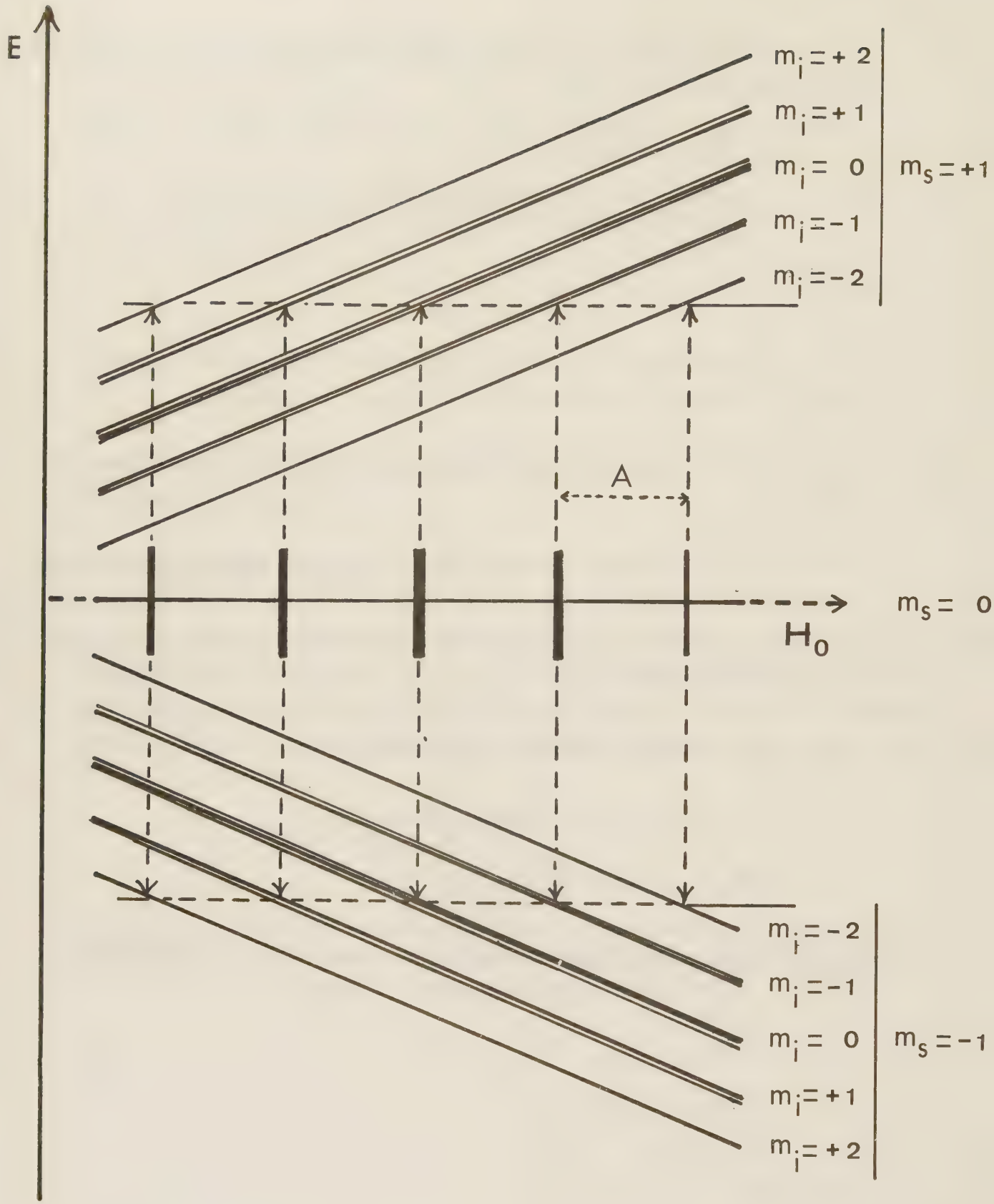


Figure 8 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un système composé de deux électrons (S=1) et de deux noyaux d'azote (I=2) en interaction et soumis à un champ externe H_o. Représentation des transitions $\Delta m_s = \pm 2$.

L'interaction hyperfine décompose chaque raie en 5 raies dont l'écart hyperfin est égal à la moitié de l'écart hyperfin que l'on observerait dans le monomère d'orientation identique [33].

4. R.P.E. DANS LE CAS DES POUDRES

4.1. Structure fine

Yager WASSERMAN et CRAMER [38, 40], Van der WAALS et de GROOT [39], KOTTIS et LEFEBVRE [41, 42] ont étudié le spectre de R.P.E. de l'état triplet, d'un ensemble de molécules orientées dans l'espace, de manière aléatoire. Une grande partie de ces travaux est résumée dans l'ouvrage de GLYNN, AZUMI et KINOSHITA [18].

Toutes les orientations du champ, par rapport aux axes principaux étant possibles, le spectre s'étale sur une largeur 2D, (écart maximum entre 2 raies dans l'approximation du champ fort).

Il est équivalent de considérer des molécules réparties dans toutes les directions de l'espace, pour un champ magnétique fixe, dans un trièdre lié au laboratoire, ou de considérer des molécules d'orientation identique par rapport au trièdre du laboratoire, mais voyant chacune, un champ magnétique aléatoirement orienté.
Nous choisissons ce second point de vue.

Si les axes moléculaires coïncident avec les axes du tenseur fin et si θ et φ sont les angles définis précédemment (figure 7), pour une orientation θ_o, φ_o donnée de $\vec{H}$ par rapport aux axes moléculaires, on obtient un spectre à deux raies dont les positions sont $H_o \pm H_1$. Les molécules qui voient un champ magnétique situé dans un angle solide $d\Omega$ donné, autour de l'orientation θ_o, φ_o, donnent un spectre à deux raies de largeur $dH = f(\theta_o, \varphi_o, d\Omega)$, centrées aux points $H_o \pm H_1$

Nous montrons ici que pour certaines orientations du champ par rapport aux axes moléculaires, dH est nul : on obtient des champs de résonance dits "stationnaires" par rapport à de petites variations d'orientation du champ. Recherchons quelles orientations θ et φ du champ par rapport aux axes

des molécules donnent une transition pour une valeur donnée du champ magnétique : cette transition s'effectue entre un niveau W_o et un niveau $W_o - h\nu$ (ou $W_o + h\nu$).

Soustrayons l'équation (31) dans laquelle $W = W_o$ de cette équation dans laquelle $W = W_o - h\nu$ (ou $W_o + h\nu$).

Le calcul donne :

$$W_o = \frac{h\nu}{2} \pm \left[\frac{4k^2 - 3(h\nu)^2}{6} \right]^{1/2} \qquad (43)$$

avec $k^2 = D^2 + 3E^2 + 3(g\,\beta\,H)^2$

En reportant cette valeur de W_o dans 31 et en supposant que le tenseur g est isotrope, on obtient :

$$\left[D + E\,(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)\right]\sin^2\theta$$

$$= -\frac{(g\,\beta\,H)^{-2}}{27g^2}\left[2D\,(4D^2-3k^2) \pm \left[3(h\nu)^2-k^2\right]\left[4k^2-3(h\nu)^2\right]^{1/2}\right] \qquad (44)$$

$$\text{soit } f(\theta, \varphi) = F(H, h\nu) \qquad (45)$$

La figure 9 représente la fonction $F(H, h\nu)$ en fonction de H, pour une valeur de $h\nu$ donnée,

On obtient les positions des raies pour chaque valeur de θ et φ, en calculant $f(\theta, \varphi)$.

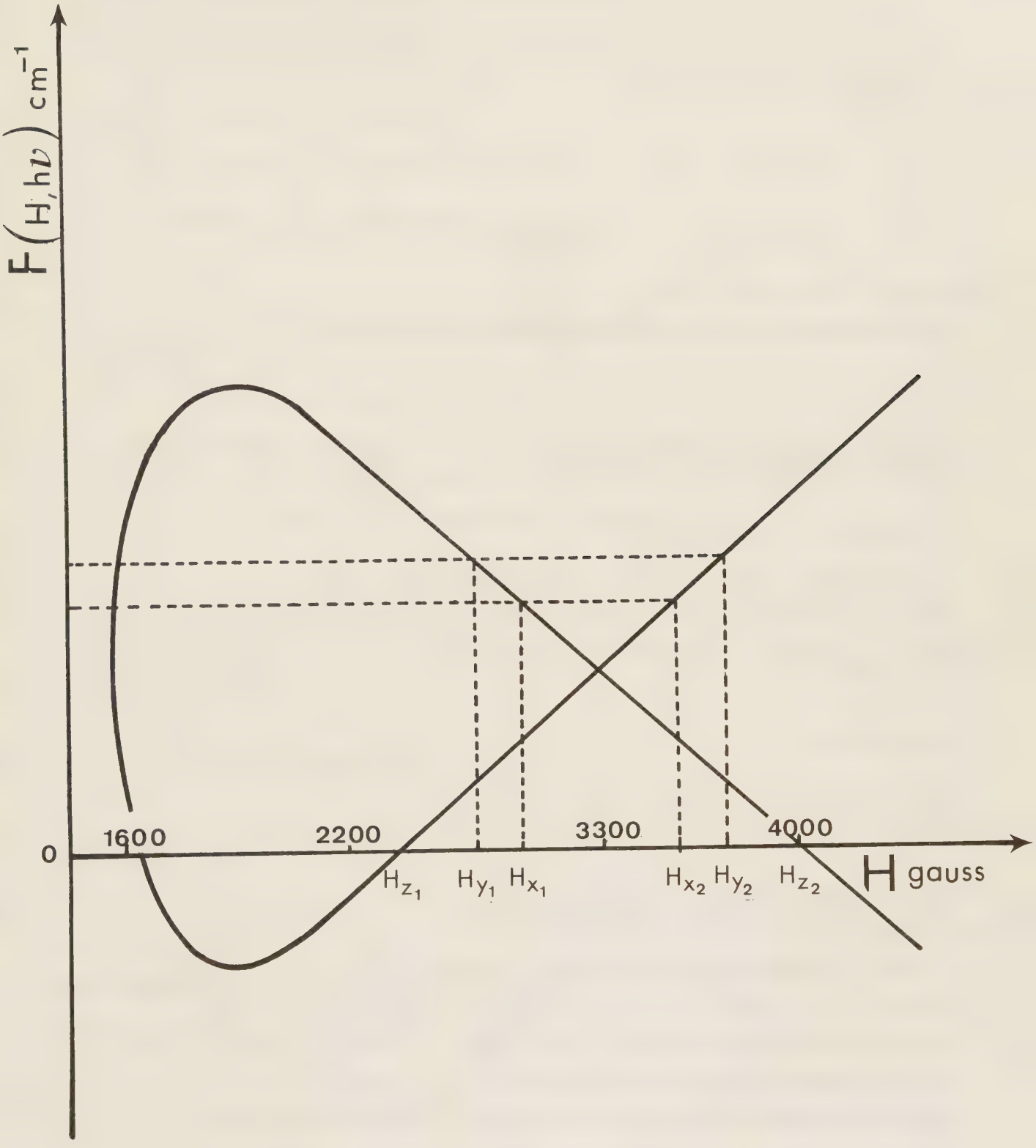


Figure 9 : Allure de la fonction $F(H, h\nu) = f(\theta,\varphi)$ à 9300 MHz.

Recherchons les orientations du champ par rapport aux axes des molécules, pour lesquelles $dH = f(\theta, \varphi, d\theta, d\varphi)$ est nul, c'est-à-dire pour lesquelles l'anisotropie d'absorption n'est pas sensible à de petits changements d'angle θ et φ.

$$\text{Si : } df = \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi} d\varphi$$

$$\text{et } F'(H, h\nu) = \frac{\partial F(H, h\nu)}{\partial H} \qquad (47)$$

Les orientations recherchées satisfont aux conditions :

a) $F'(H, h\nu) \to \infty$ (48)

b) $df \simeq 0$, tandis que $F'(H, h\nu) \neq 0$ (49)

Reprenons ces deux conditions :

a) $F'(H, h\nu) \to \infty$

$$4k^2 - 3(h\nu)^2 = 0$$

et par suite :

$$(D'^2 + 3E'^2)^{1/2} = \left[\frac{3}{4} H_o^2 - 3 \frac{g^2}{ge^2} H^2 \right]^{1/2} \qquad (50)$$

les relations (33) étant vérifiées.

Le champ magnétique satisfaisant à cette relation, est désigné par Hmin[17] : il s'agit du champ magnétique le plus faible pour lequel on observe une raie d'absorption. Celle-ci correspond à une transition "interdite" au premier ordre, mais de probabilité non nulle au second ordre et est pour un champ magnétique donné d'autant plus intense que l'énergie d'interaction est plus grande.

b) df = 0

Cela est vrai lorsque :

- $\theta = 0$, $\forall \varphi$, donc pour H // Z
- $\theta = \frac{\pi}{2}$, avec $\varphi = 0$, donc pour H // X

et $\varphi = \frac{\pi}{2}$, donc pour H // Y

Pour chacune de ces orientations; appelées orientations "canoniques" du champ, il y a donc trois champs stationnaires, un dans la région $\Delta m_s = \pm 2$ et deux dans la région $\Delta m_s = \pm 1$.

Remarque : Ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment, les transitions $\Delta m_s = \pm 2$, ne peuvent être observées que si le champ magnétique est parallèle au champ radiofréquence.

Il y a donc en tout 10 champs de résonance stationnaires, soit 9 champs correspondant aux orientations canoniques et un champ H_{min}. Mais compte tenu de la remarque précédente, le spectre ne se compose au total que de 7 raies lorsque H $\perp$ Hrf.

4.2. Structure hyperfine

- Cas de la raie $\Delta m_s = \pm 1$

Les raies X, Y, Z correspondent à des molécules dont les axes X, Y, Z sont orientés parallèlement au champ magnétique. Dans ces conditions on peut éventuellement s'attendre à observer sur ces raies une structure hyperfine.

- Cas de la raie $\Delta m_s = \pm 2$

On remarque que :

. d'une part la position de la raie $\Delta m = \pm 2$ est peu anisotrope (figure 9)

. d'autre part la probabilité de transition de la raie $\Delta m_s = \pm 2$ n'est importante que pour des molécules pour lesquelles l'angle que fait l'axe Z avec le champ magnétique est constant[41]. La figure 10 met en évidence ce fait.

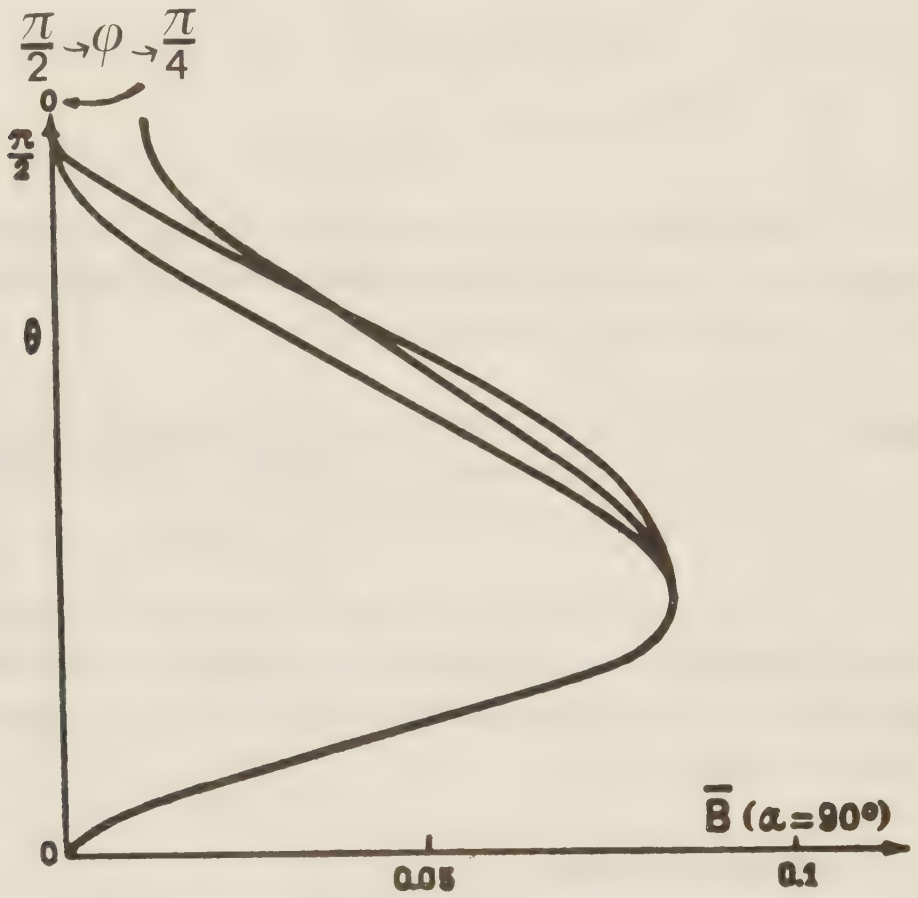


Figure 10 : Probabilité de transition de la transition $\Delta m_s = \pm 2$ dans le naphtalène à 9282 Mc/s [41]
(α est l'angle entre le champ radiofréquence et le champ statique)

La structure hyperfine sera plus ou moins visible, selon les orientations relatives des axes du tenseur fin et du tenseur hyperfin.

4.3. Représentation dans l'espace de la variation de l'écart d entre deux raies en fonction de θ et φ

Le traitement mathématique effectué à partir de l'égalité $f(\theta, \varphi) = F(H, h\nu)$, permet la mise en évidence de l'ensemble des caractéristiques d'un spectre de poudre. La forme du spectre peut être alors établie par une

méthode de calcul numérique [40, 41, 42].

On peut cependant prévoir qualitativement quelle allure a un spectre de poudre, en reprenant l'expression (42) qui donne au premier ordre du calcul des perturbations, la distance entre deux raies du spectre pour une orientation θ, φ donnée

$$d = 3\ |X\sin^2\varphi\ \sin^2\theta + Y\cos^2\varphi\ \sin^2\theta + Z\cos^2\theta\ | \qquad (42)$$

La figure 12 représente dans l'espace, la fonction $d = f(\theta, \varphi)$ lorsque θ et φ varient entre 0 et $\frac{\pi}{2}$.

La stationarité des champs de résonance pour des orientations de H selon X, Y ou Z, apparaît clairement ici puisque le plan tangeant à la surface $d = f(\theta,\varphi)$ au point où elle coupe un axe principal, est perpendiculaire à cet axe principal.

Un examen plus attentif montre que :

a) si l'on fait varier l'orientation de H autour de Z, la distance d, égale à 2D pour H // Z, décroit quelle que soit la direction de cette variation. Le spectre d'absorption présente donc un échelon en $H = H_o \pm D$ (figure 13).

b) si l'on fait varier l'orientation de H autour de Y, la distance d, égale à D + 3E pour H // Y, décroit également quel que soit le sens de variation. Le spectre d'absorption présente donc un échelon en $H = H_o \pm \frac{D + 3E}{2}$ (figure 13).

c) si l'on fait varier l'orientation de H autour de X, la distance d, égale à D - 3E pour H // X, peut soit croitre, soit décroitre. Le spectre présente donc une maximum absorption en $H = H_o \pm \frac{D - 3E}{2}$ (figure 13).

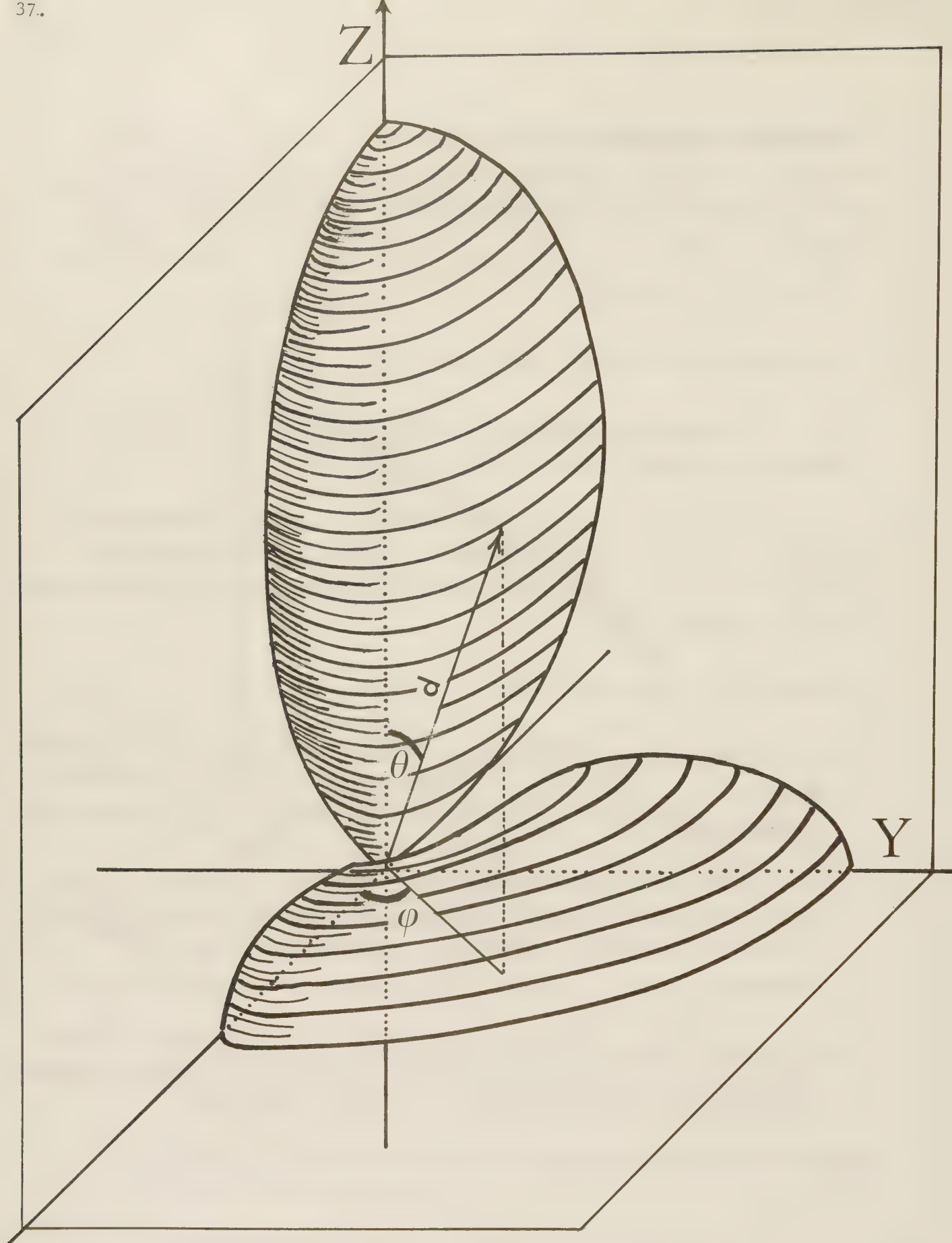


Figure 12 : Représentation dans l'espace de la fonction d = f(θ, φ)
(θ et φ compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$)

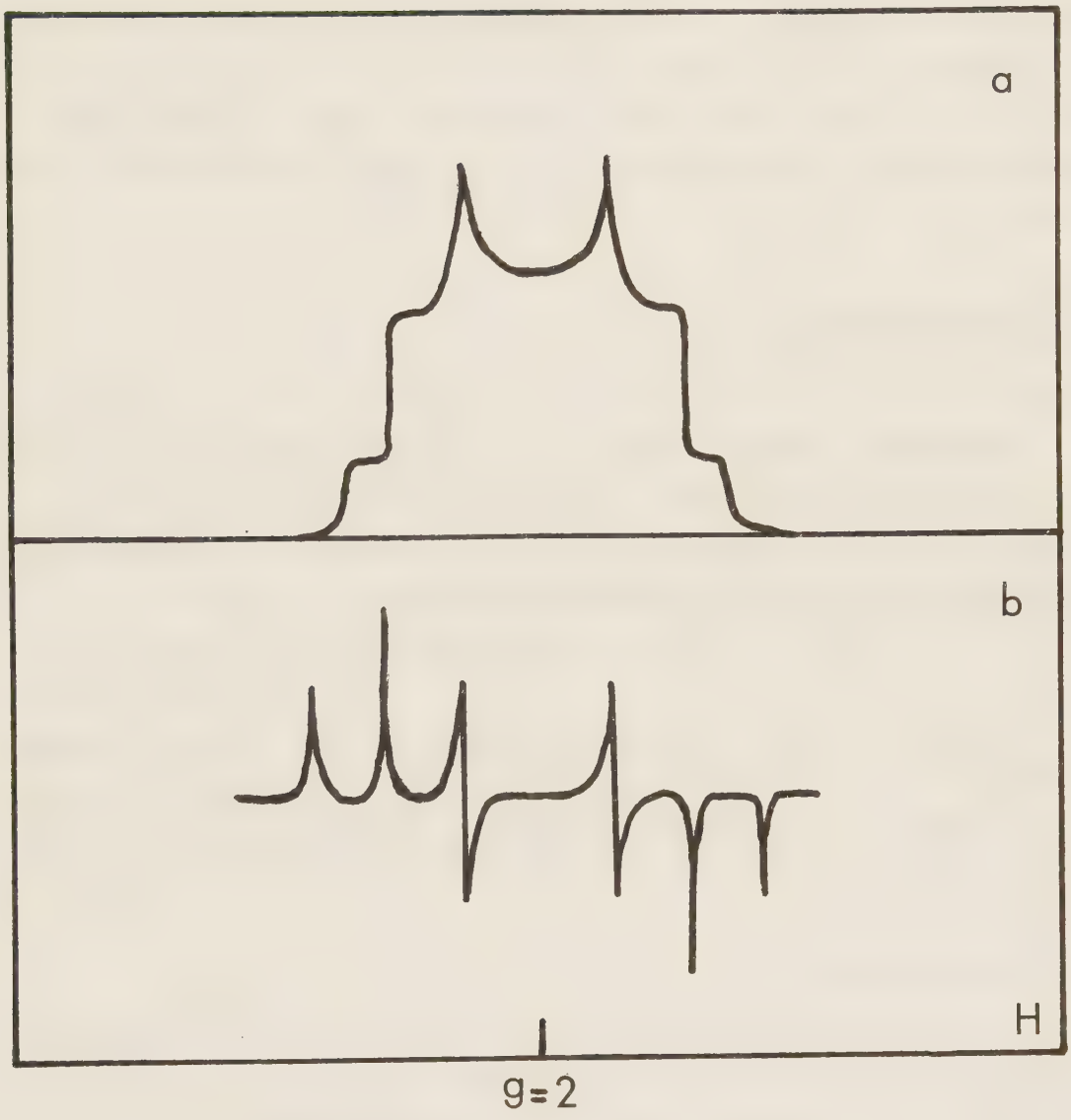


Figure 13 : Spectre d'absorption (a) et de dérivée d'absorption (b) pour les transitions $\Delta m_s = \pm 1$ de triplets orientés de façon aléatoire (traitement au premier ordre).

Remarque sur les signes de D et E :

Les signes absolus de D et E ne peuvent pas être déterminés à partir du spectre de R.P.E. d'un monocristal. Les signes relatifs peuvent par contre, l'être. On note cependant que ceux-ci dépendent du choix des axes principaux : si l'on change X en Y, les signes relatifs de D et E changent. Dans le cas d'une poudre on ne peut, bien sûr, atteindre ces signes relatifs. Aussi, conventionnellement nous choisirons X et Y de telle sorte que D et E soient de même signe.

4.4. Largeur de raie

WASSERMAN, SNYDER et YAGER [40], montrent que la raie Z du spectre dérivée d'absorption d'une poudre, donne, avec une bonne approximation, la même forme et la même largeur que la courbe d'absorption d'un échantillon dont toutes les molécules ont leur axe Z // H.

De même, la raie Y, dérivée d'absorption d'un spectre de poudre, est similaire à la raie d'absorption obtenue avec un échantillon monocristallin donc toutes les molécules ont leur axe Y // H.

5. L'ECHANGE ENTRE DIMERES

La concentration des spins électroniques dans l'état triplet, varie exponentiellement avec la température :

$$= \frac{3N}{3 + e^{\frac{J}{kT}}}$$

A des températures telles que la concentration dans l'état triplet n'excède pas 10^{-2} à 10^{-3} molécules, les interactions d'échanges entre ces molécules sont négligeables.

Lorsque la température augmente, la concentration augmente également et les interactions d'échange entre les molécules dans l'état triplet, ne sont plus négligeables.

Effet de la température sur les spectres R.P.E.

On montre [26, 43] que l'évolution du spectre en fonction de l'ordre de grandeur de l'interaction d'échange est la suivante :
lorsque la concentration des molécules dans l'état triplet est faible, et pour une orientation arbitraire du cristal, le spectre se compose de deux raies. Lorsque la température augmente, donc la concentration en triplets, et par suite l'interaction d'échange, les composantes du doublet s'élargissent et se rapprochent, jusqu'à ce qu'elles soient confondues. On a alors une seule raie qui se rétrécit si l'on continue à élever la température (figure 14[26]).

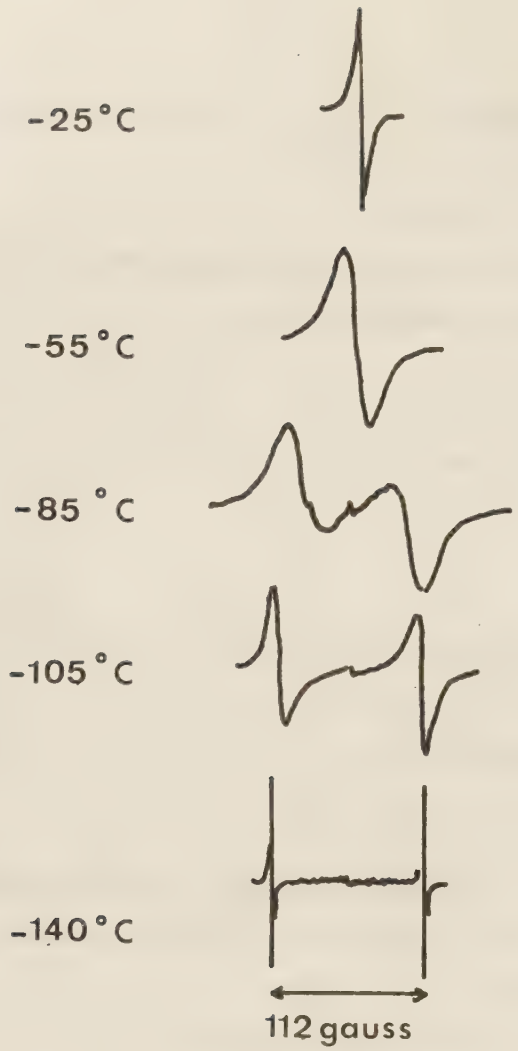


Figure 14 : Dépendance en température du spectre d'absorption RPE de cristaux de sels de $(\varphi_3\ PCH_3)^+(TCNQ)_2^-$ ou $(\varphi_3\ As\ CH_3)^+(TCNQ)_2^-$ pour une orientation arbitraire [26].

CHESNUT [26, 30] établit des expressions limites pour la séparation des raies d, et leur largeur ΔH, lorsque la fréquence d'échange est ν :

1) Pour un échange lent :

$$\gamma^2 (d_o^2 - d^2) = 2\nu^2 \qquad d_o \gg \sqrt{2}\ \nu/\gamma \qquad (52)$$

$$\gamma (\Delta H - \Delta H_o) = \nu/\sqrt{3} \qquad (53)$$

2) Pour un échange rapide :

$$2\sqrt{3}\ (\Delta H - \Delta H_o) = d_o^{\,2}/\nu$$

$$d_o \ll \sqrt{2}\ \nu/\gamma$$

où d et d_o sont la séparation des raies en gauss, et ΔH et ΔH_o les largeurs de raies en gauss, en présence et en l'absence d'échange respectivement, et γ le rapport gyromagnétique de l'électron.

Il a été constaté expérimentalement dans le cas de sels d'ions radicalaires [26, 31] que ces expressions conduisent bien à une variation exponentielle de la fréquence d'échange, du type $\nu = \nu_o \exp - \frac{Ea}{kT}$.

Cependant les valeurs de l'énergie d'activation de l'échange, Ea, sont différentes suivant l'expression limite utilisée (52 ou 53).

Ce désaccord a été attribué au fait que l'on était en présence, non pas d'états triplets localisés, mais d'excitons [44].

- C H A P I T R E III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. GENERALITES

1.1. Conditions expérimentales

Les mesures de R.P.E. ont été réalisées à l'aide des spectromètres VARIAN V 4502 et VARIAN E3, opérant en bande X. La température, est contrôlée par une unité de régulation VARIAN 4540, et mesurée au moyen d'un thermocouple cuivre-constantan placé dans la partie centrale de l'échantillon.

1.2. Description des spectres de R.P.E.

Les figures 15 et 16 représentent respectivement les spectres obtenus pour les formes jaune et brune du sel de Frémy, à différentes températures. Ces spectres sont caractéristiques de molécules dans l'état triplet, orientées dans l'espace, de manière aléatoire :

- autour de la valeur du champ correspondant à g = 2 on observe les trois paires de raies (transitions $\Delta m_s = \pm 1$),dues aux molécules dont l'axe X, Y, ou Z (axes principaux du tenseur fin) est parallèle au champ magnétique.
- en champ moitié on observe la transition de type $\Delta m_s = \pm 2$ (H_{min}).

Lorsque la température s'élève, les raies ($\Delta m_s = \pm 1$) s'élargissent, se rapprochent du centre du spectre (g = 2) et leur intensité augmente.

Outre les trois paires de raies ($\Delta m_s = \pm 1$) et la raie en champ moitié ($\Delta m_s = \pm 2$) caractéristiques de molécules dans l'état triplet, on observe dans les deux formes cristallines à 3300 gauss (g = 2), un spectre caractéristique d'une poudre de monoradicaux dans lesquels l'électron non apparié est couplé avec un noyau d'azote (figure 17). Nous n'avons pas effectué l'étude détaillée de ces centres radicalaires, néanmoins nous avons remarqué que la distance entre les singularités extrêmes du spectre ($2A_{ZZ} \simeq 60$ gauss)

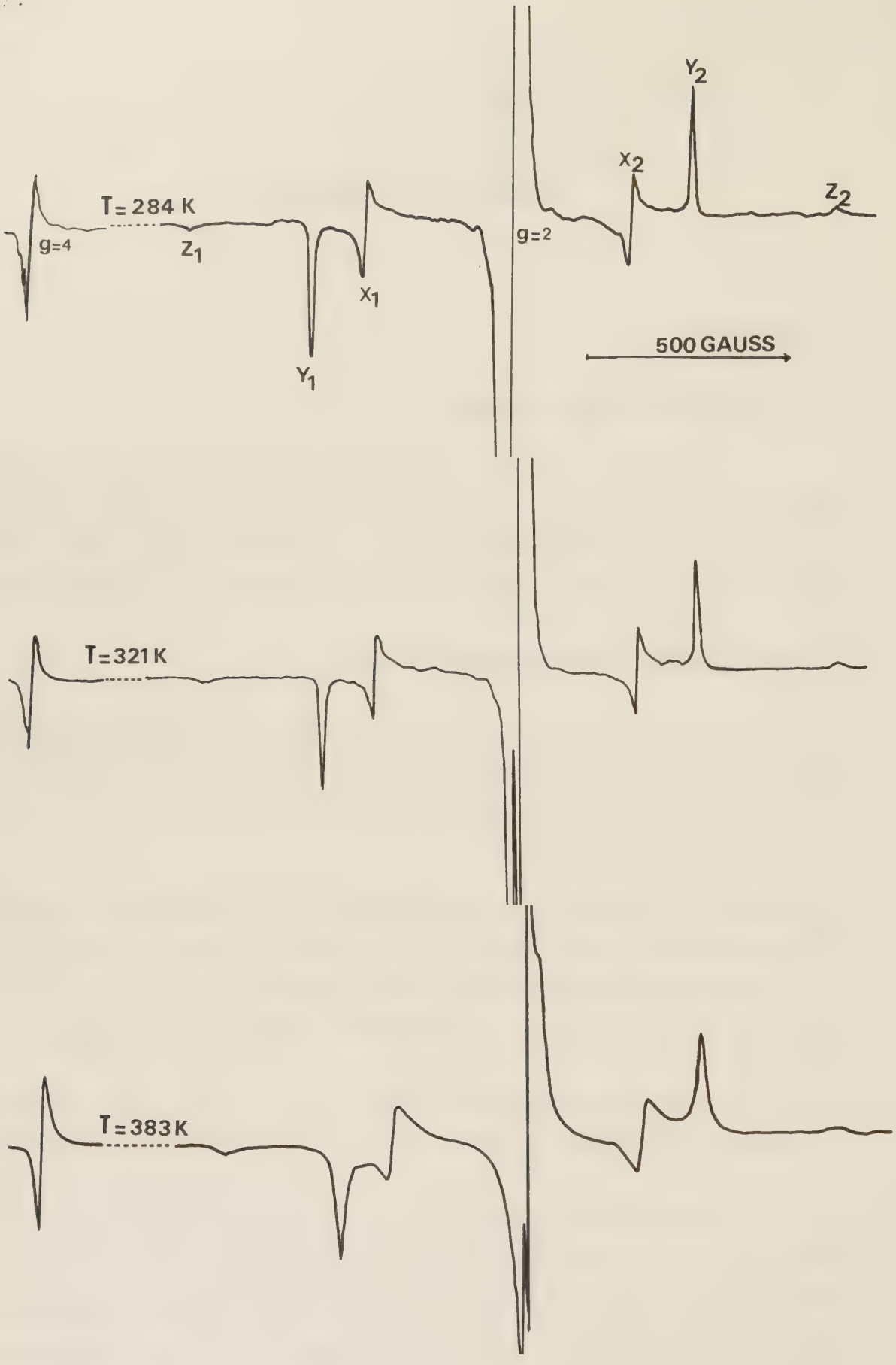


Figure 15 : Evolution du spectre R.P.E. avec la température (forme jaune)

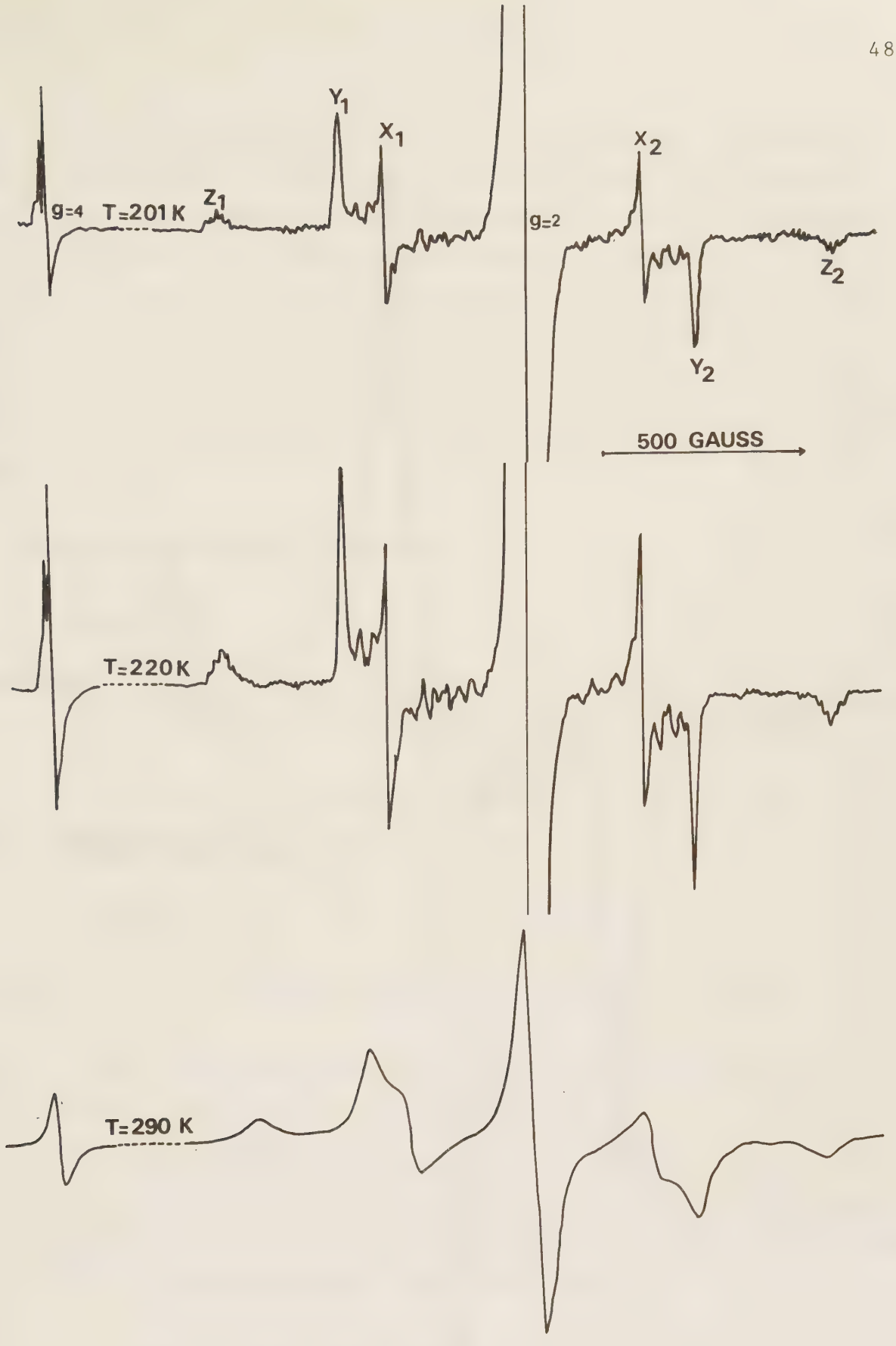


Figure 16 : Evolution du spectre R.P.E. avec la température (forme brune)

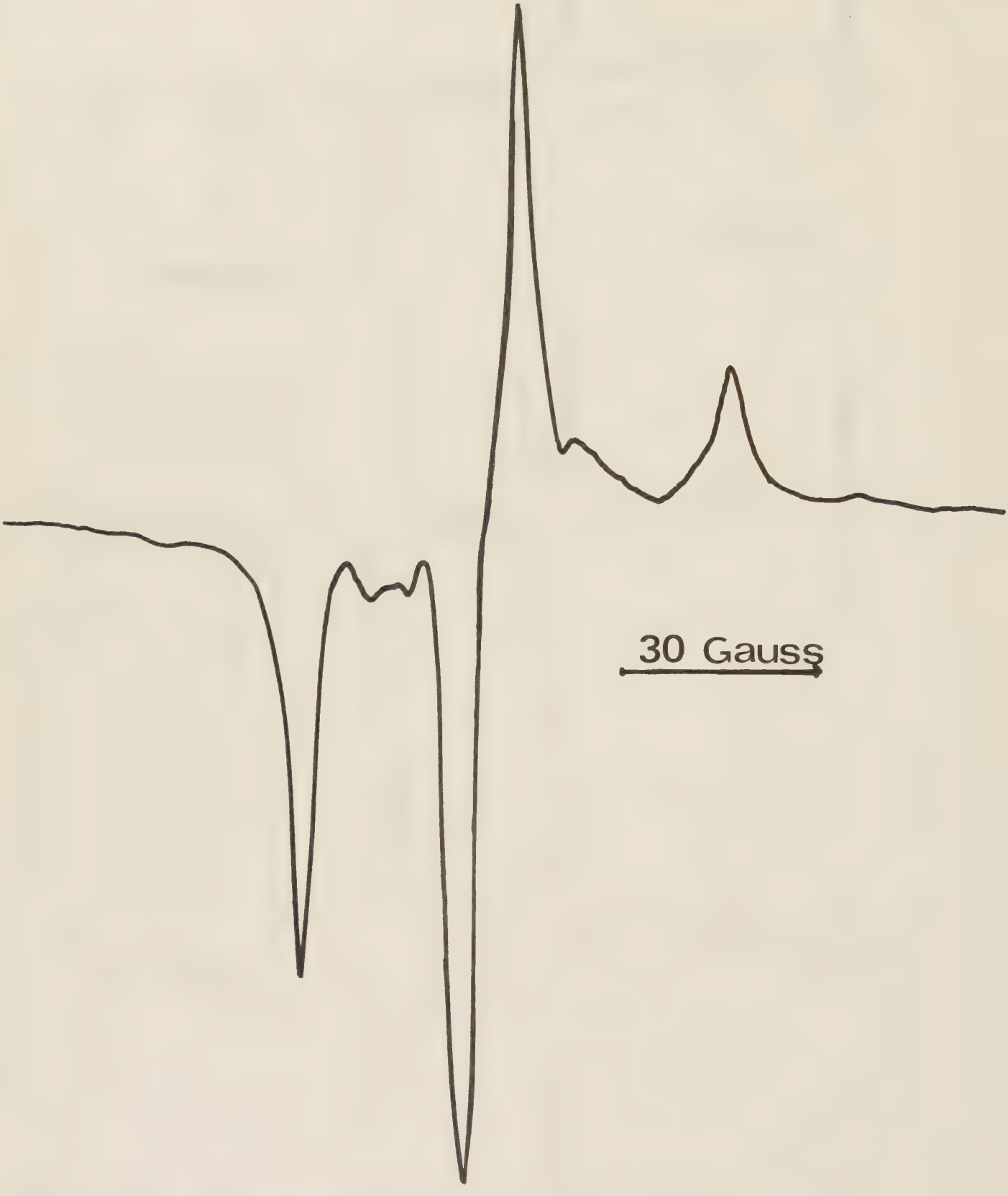


Figure 17 : Spectre de monomères à 230°K (partie centrale du spectre)

(cf. chapitre II, § 3), était voisine des résultats obtenus par BALES [45], d'une part (28 gauss) et par HAMRICK, SHIELDS et GANGWER [51] d'autre part (27,5 gauss). Nous sommes donc vraisemblablement en présence de monomères nitrosodisulfonates. Le nombre de ces monomères par rapport à celui des dimères est d'environ 4 %. Nous avons déterminé ce pourcentage à partir d'une mesure du rapport de l'intensité intégrée du spectre d'absorption de ces monomères, à l'intensité intégrée du spectre d'absorption de molécules de $CuSO_4$, $5H_2O$. La présence de ces monomères est probablement due à des cassures du réseau. Un phénomène semblable a été également observé dans les sels de TCNQ [26].

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX - FORME JAUNE

2.1. Mesure de J

2.1.1. Etude de l'écart Singulet-Triplet J à partir de la variation d'intensité des spectres de R.P.E. avec la température

L'intensité I d'un spectre de molécules dans l'état triplet (voir chapitre II, § 1.4.1.) est proportionnelle à

$$\frac{N g \beta H}{kT \left(\exp \frac{J}{kT} + 3\right)}$$

Lorsque $J \gg kT$, la variation des Log IT avec $\frac{1}{T}$, doit être linéaire.

Nous avons mesuré la variation d'intensité des raies du spectre dérivée d'absorption en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées dans un domaine de température où la forme, la largeur, et la position des raies, ne sont pas encore sensiblement modifiées par les interactions d'échange (dans ces conditions une double intégration n'est pas nécessaire). On trouvera figure 18 la courbe Log IT en fonction de $\frac{1}{T}$. La courbe obtenue est une droite; nous sommes donc bien en présence de molécules dans l'état triplet.

La pente de cette droite conduit en principe à la valeur de l'écart singulet-triplet J. Cependant, on doit remarquer [29] que cette mesure ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle dépendance linéaire de J avec la température, du type $J = J_o (1 + \alpha T)$, et l'on obtient en fait, si α n'est pas nul, le paramètre J_o

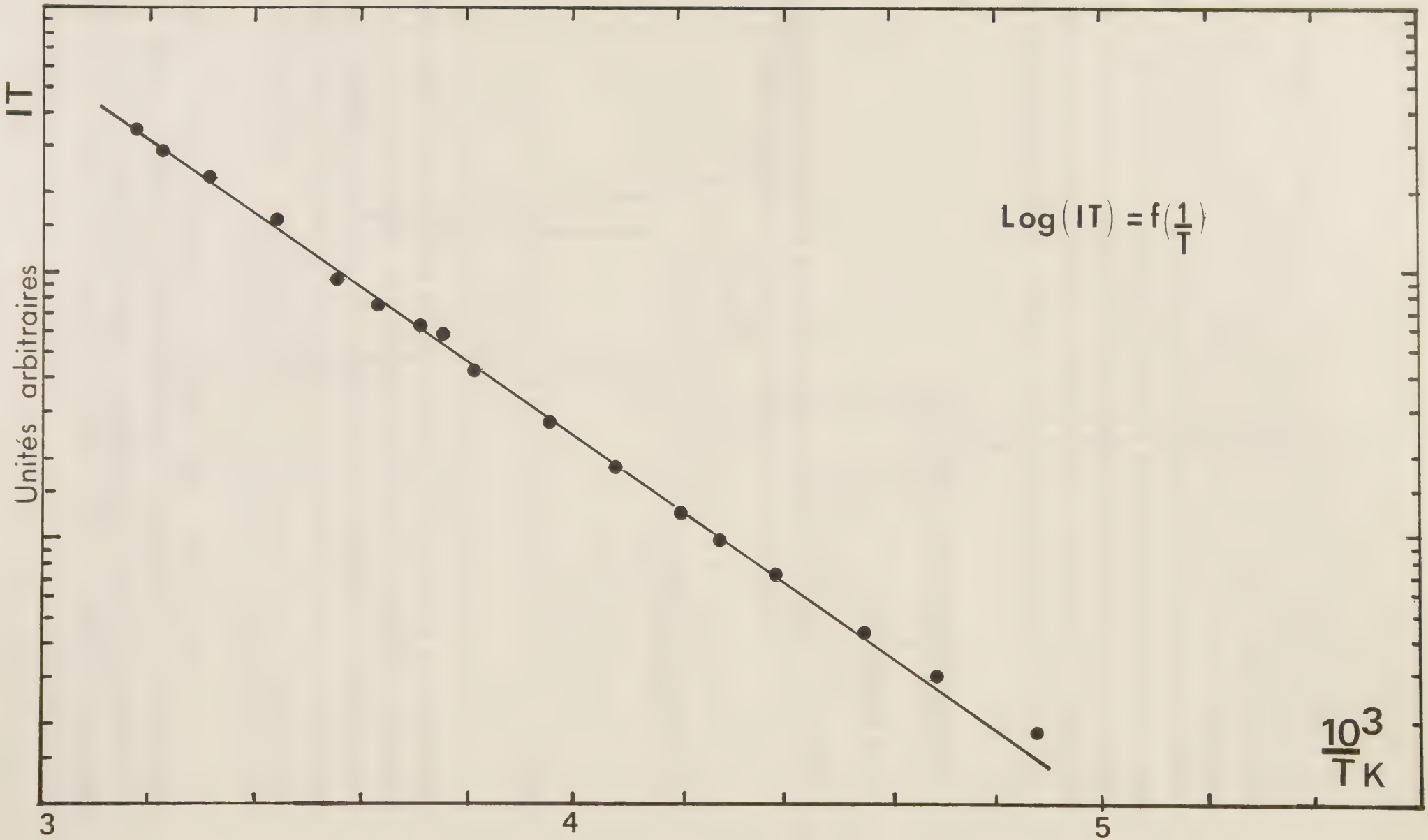


Figure 18 : Variation de l'intensité du spectre du triplet (raie X) avec la température (forme jaune)

Nous trouvons ainsi :

$$J_o = 0,265 \pm 0,01 \quad ev$$

PERLSON et RUSSEL[47], par une mesure de même type obtiennent :

$$J_o = 0,270 \pm 0,01 \quad ev$$

Ces auteurs obtiennent aussi un résultat voisin par la mesure de la pente de la droite Log χ_p T = f $(\frac{1}{T})$. Nous avons remarqué cependant, que le calcul de l'écart singulet-triplet à partir de la valeur de la susceptibilité paramagnétique (14) à une température donnée, conduisait à des valeurs de J bien différentes de J_o.

On trouve par exemple, si l'on examine la courbe de susceptibilité donnée par PERLSON et RUSSEL [47] (figure 19) : à 390°K : $\chi_p = 10^4$ uem cgs, ce qui conduit à

$$J\ (390) = 0,145 \pm 0,01 \text{ ev}$$

La forte divergence observée entre ce résultat et la valeur de l'écart singulet-triplet obtenue par les mesures de variation de l'intensité des spectres de R.P.E. ou de la susceptibilité statique avec la température, nous permet de penser que J varie fortement et linéairement avec la température.

2.1.2. Détermination du coefficient α

- A partir des mesures de χ_p

A 390°K, nous avons trouvé (voir ci-dessus) grâce aux mesures de PERLSON et RUSSEL [47] :

$$J = 0,145 \pm 0,01 \text{ ev}$$

ce qui conduit, compte tenu de la valeur de J_o déterminée par ailleurs, à :

$$\alpha = -(1,2 \pm 0,2)\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

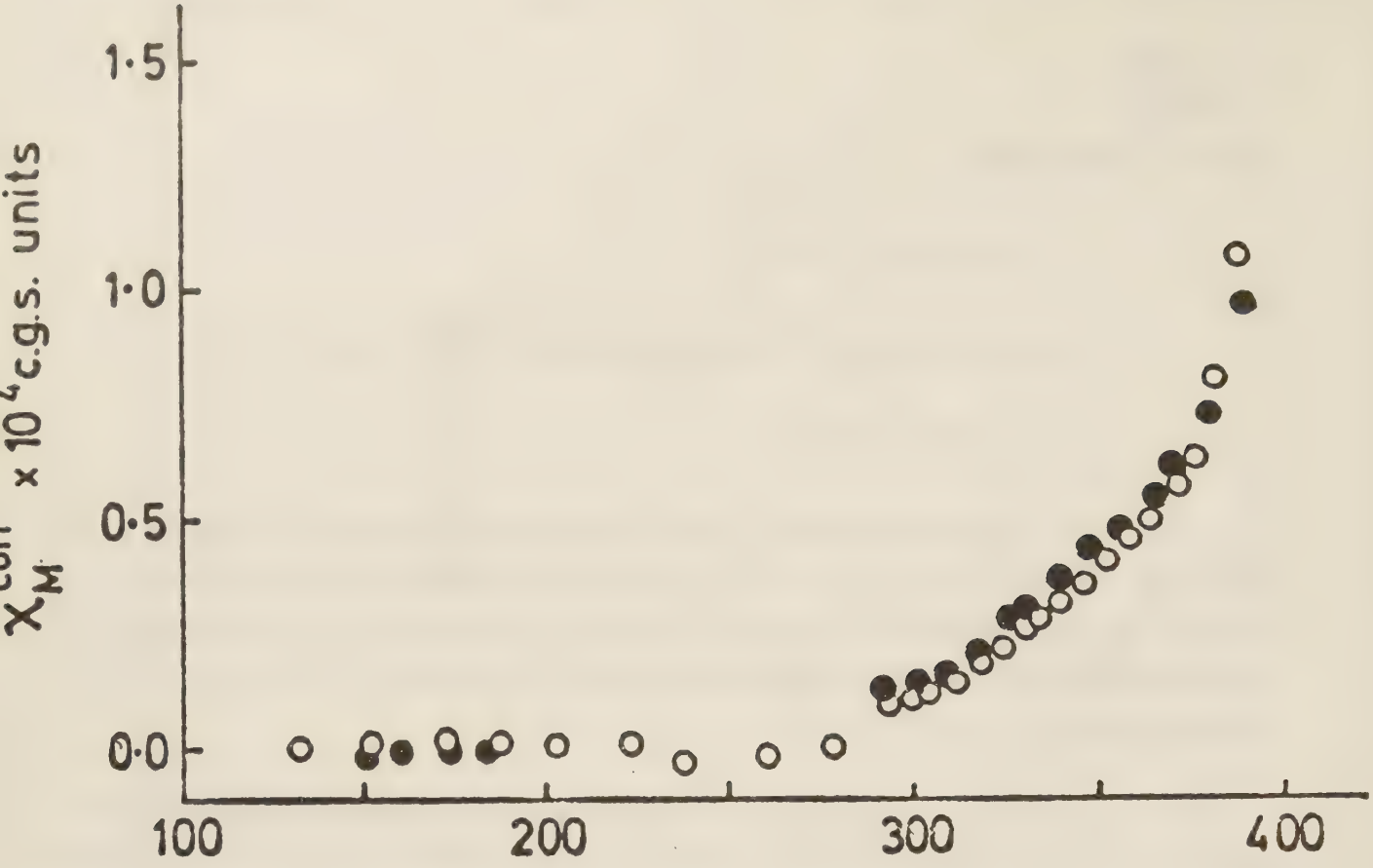


Figure 19: Dépendance en température de la susceptibilité molaire corrigée pour deux échantillons de poudre preparés independamment, d'aprés Perlson et Russel [46]

- A partir des mesures de nombre de spin (R.P.E.)

Nous avons comparé les intensités intégrées des spectres d'absorption (intégrale double des spectres dérivée d'absorption) d'un échantillon de sel de Frémy de masse connue, et d'un échantillon monocristallin de sulfate de cuivre ($CuSO_4$, $5H_2O$) (1 électron non apparié par molécule), de masse également connue. Nous avons utilisé une double cavité.

Le spectre du sulfate de cuivre se compose d'une seule raie résultant de la transition d'énergie ω entre les deux niveaux d'énergie E_o et E_1 de populations n_o et $n_1 = n_o\, e^{-\omega/kT}$.

La probabilité de transition $| < n_o \mid S_x \mid n_1 >^2$ (cf. §1.4.2., chapitre II) entre ces deux états est $p = \frac{1}{4}$ et l'intensité intégrée du spectre d'absorption d'une mole de sulfate de cuivre est : $I_1 \alpha \frac{1}{8} \frac{N\omega}{kT}$ ($\omega \ll kT$).

D'autre part l'intensité intégrée I_2 du spectre d'absorption des molécules de sel de Frémy dans l'état triplet est

$I_2 \alpha \frac{\mathcal{N}\omega}{3kT}$ (cf. § 1.4.2., chapitre II).

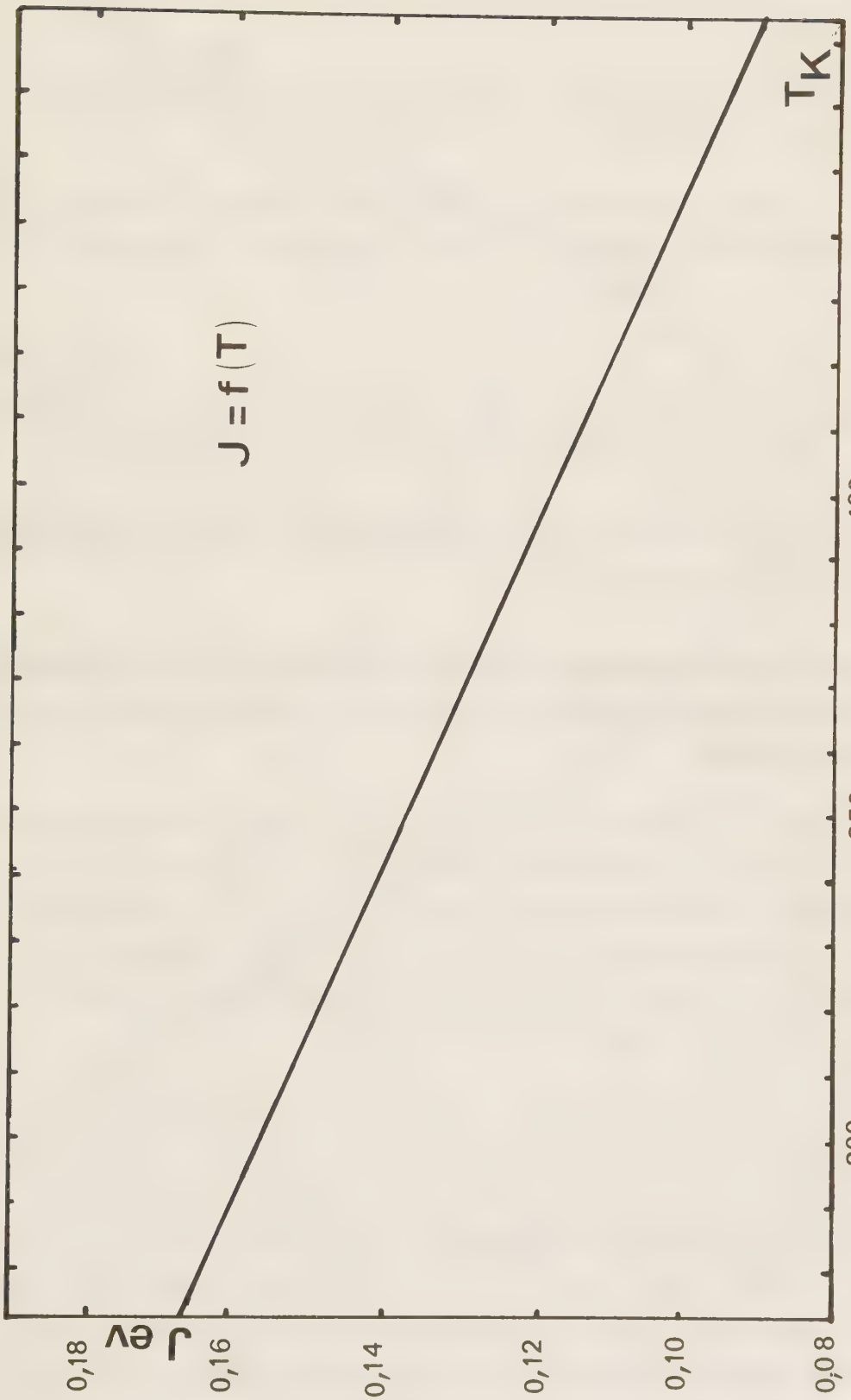


Figure 20 : Variation de J avec la température (forme jaune)

où $\mathcal{N}$ est le nombre de molécules dans l'état triplet (par mole).

En tenant compte des températures et des masses respectives des échantillons de sel de Frémy et de sulfate de cuivre, nous pouvons déterminer $\mathcal{N}$.
On en déduit par suite l'écart singulet triplet J. ($\mathcal{N} = \frac{3N}{3+e^{J/kT}}$ et, connaissant J_o, le coefficient α de la relation $J = J_o\ (1 + \alpha T)$.

La valeur moyenne obtenue sur plusieurs séries de mesures effectuées avec des échantillons différents et à des températures différentes est :

$$\alpha = - (1,4 \pm 0,2)\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

Compte tenu de la précision des mesures, cette valeur est bien comparable à la valeur $\alpha = - (1,2 \pm 0,2)\ 10^{-3}\ K^{-1}$ obtenue à partir des mesures de χ_p.

La figure 20 représente la variation de J avec la température, obtenue avec ce coefficient α.

2.2. Etude du déplacement des raies en fonction de la température. Variation thermique des paramètres en champ nul et étude de l'échange entre les triplets

Nous avons remarqué que, dans toute la zone de températures dans laquelle le spectre est observable, les positions des raies X, Y et Z, dépendaient de la température. Les figures 21(a) et (b), représentent la variation de la position des raies X_1, X_2, Y_1 et Y_2 en fonction de la température et les figures 22(a) et (b), la séparation des raies X_1 et X_2 et des raies Y_1 et Y_2 en fonction de la température.

Les variations observées peuvent être attribuées à l'échange paire-paire d'une part, à une variation thermique des paramètres en champ nul d'autre part. Si seul l'échange intervenait, la position des raies aux basses températures (faible concentration en triplets, donc échange faible), tendrait vers une valeur limite. Or, il n'en est rien, puisque l'on observe aux basses températures, une variation linéaire de ces positions. Les déplacements observés ne peuvent donc être compris qu'en admettant une dépendance linéaire de D et E avec la température.

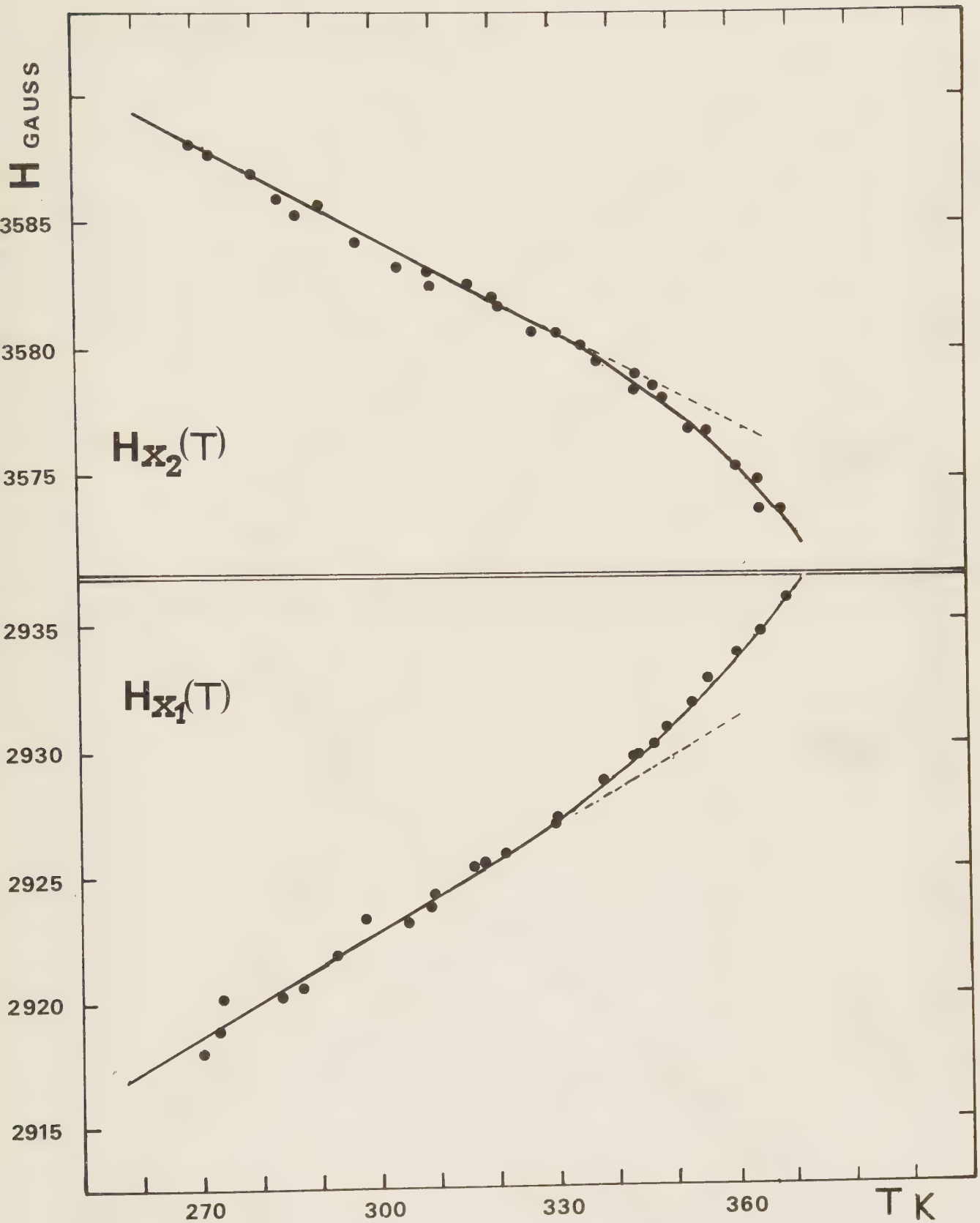


Figure 21a: Variation de la position des raies X_1 et X_2 avec la température (forme jaune).

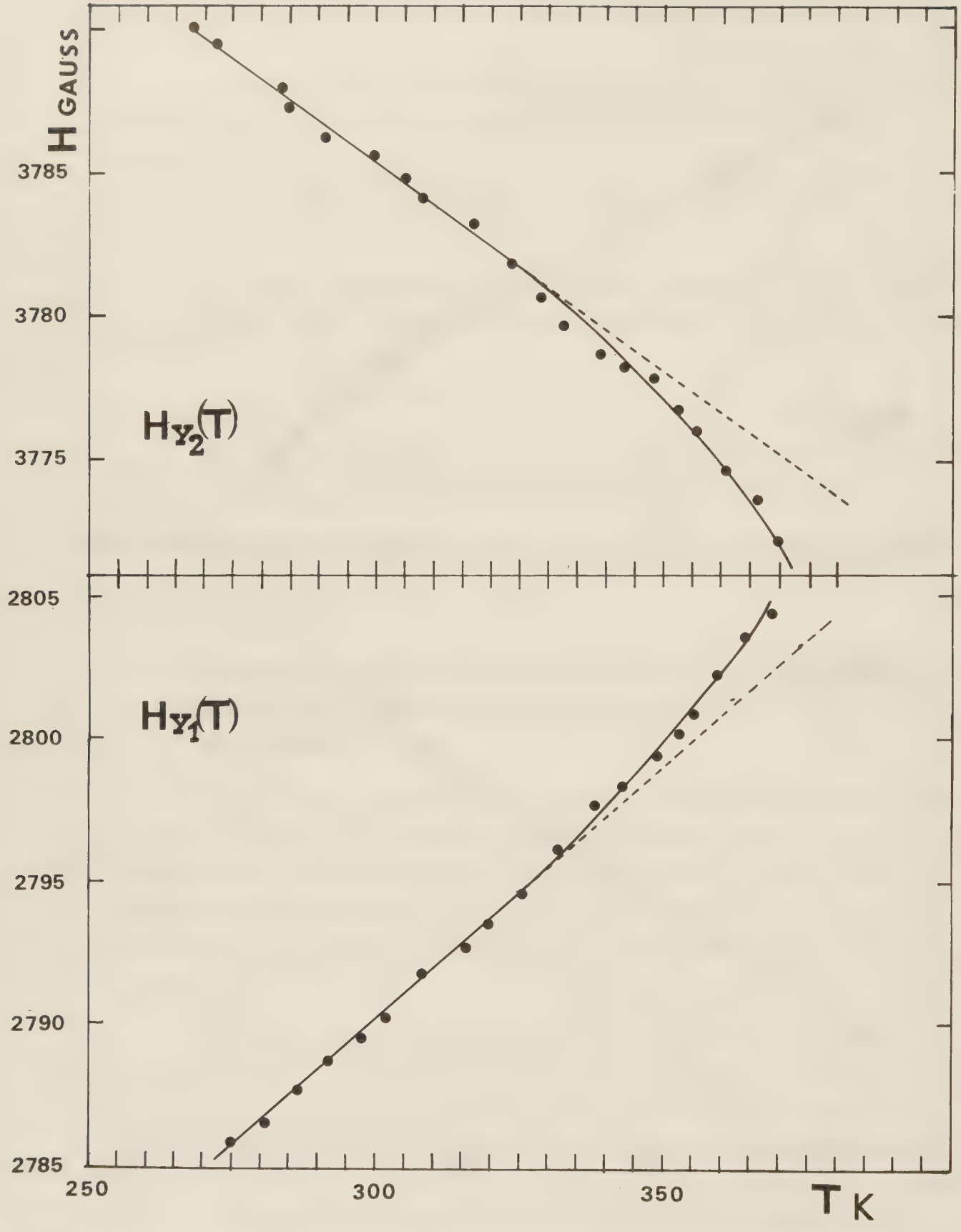


Figure 21b : Variation de la position des raies Y_1 et Y_2 avec la température (forme jaune).

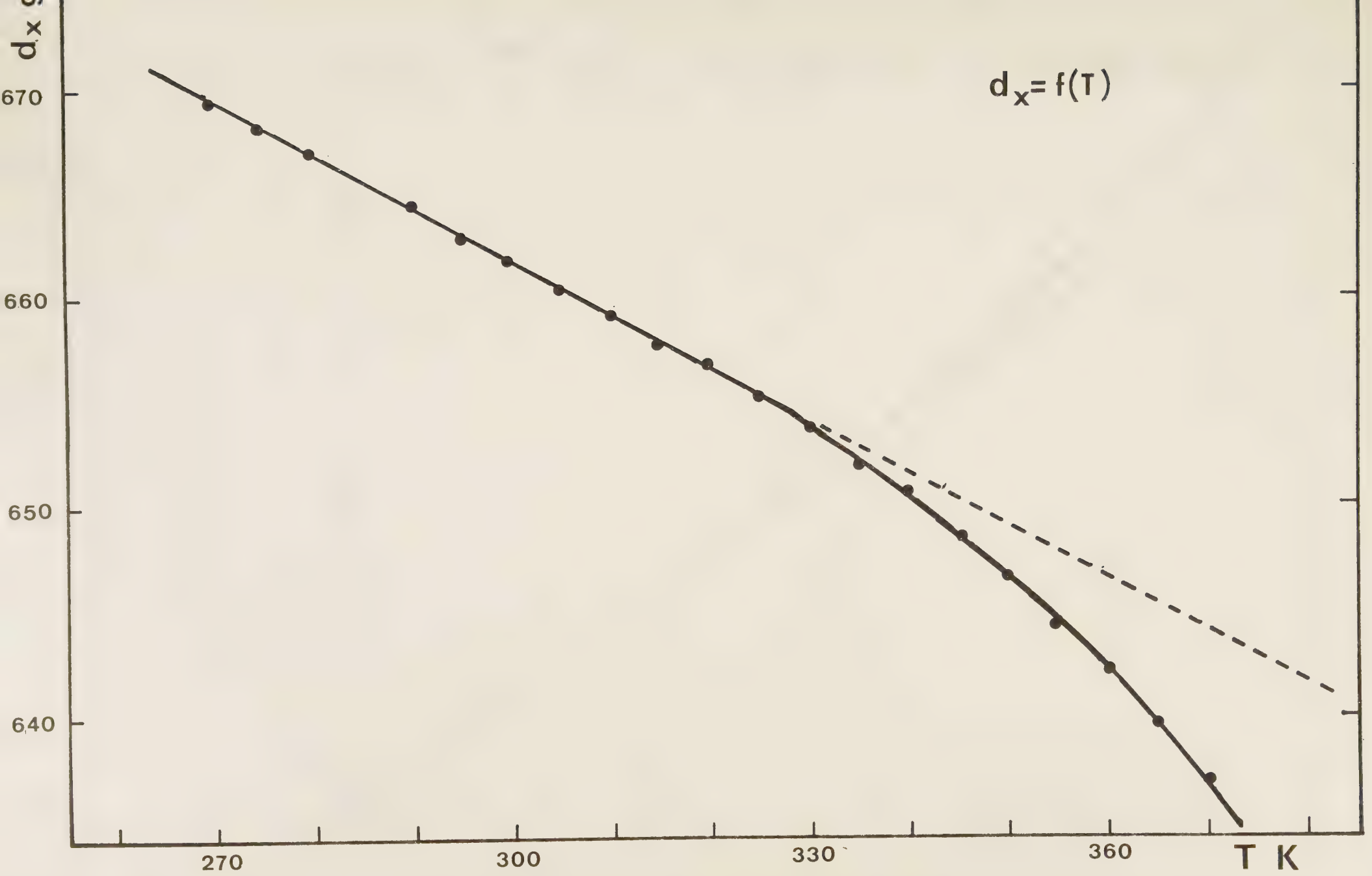
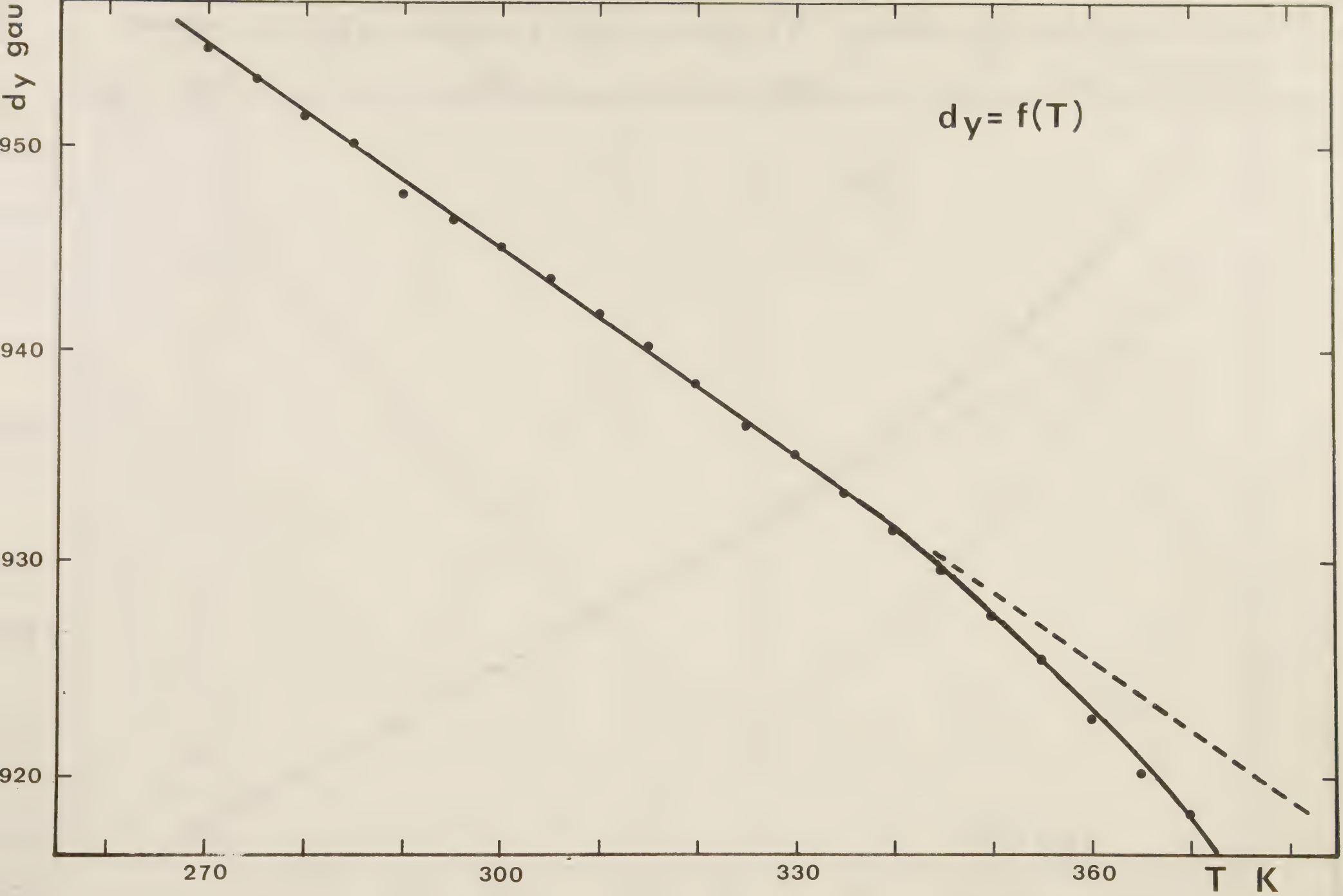


Figure 22a : Variation de la séparation d_x entre les raies X_1 et X_2, en fonction de la température (forme jaune).


dy gau
950
940
930
920
dy= f(T)
270
300
330
360
T K

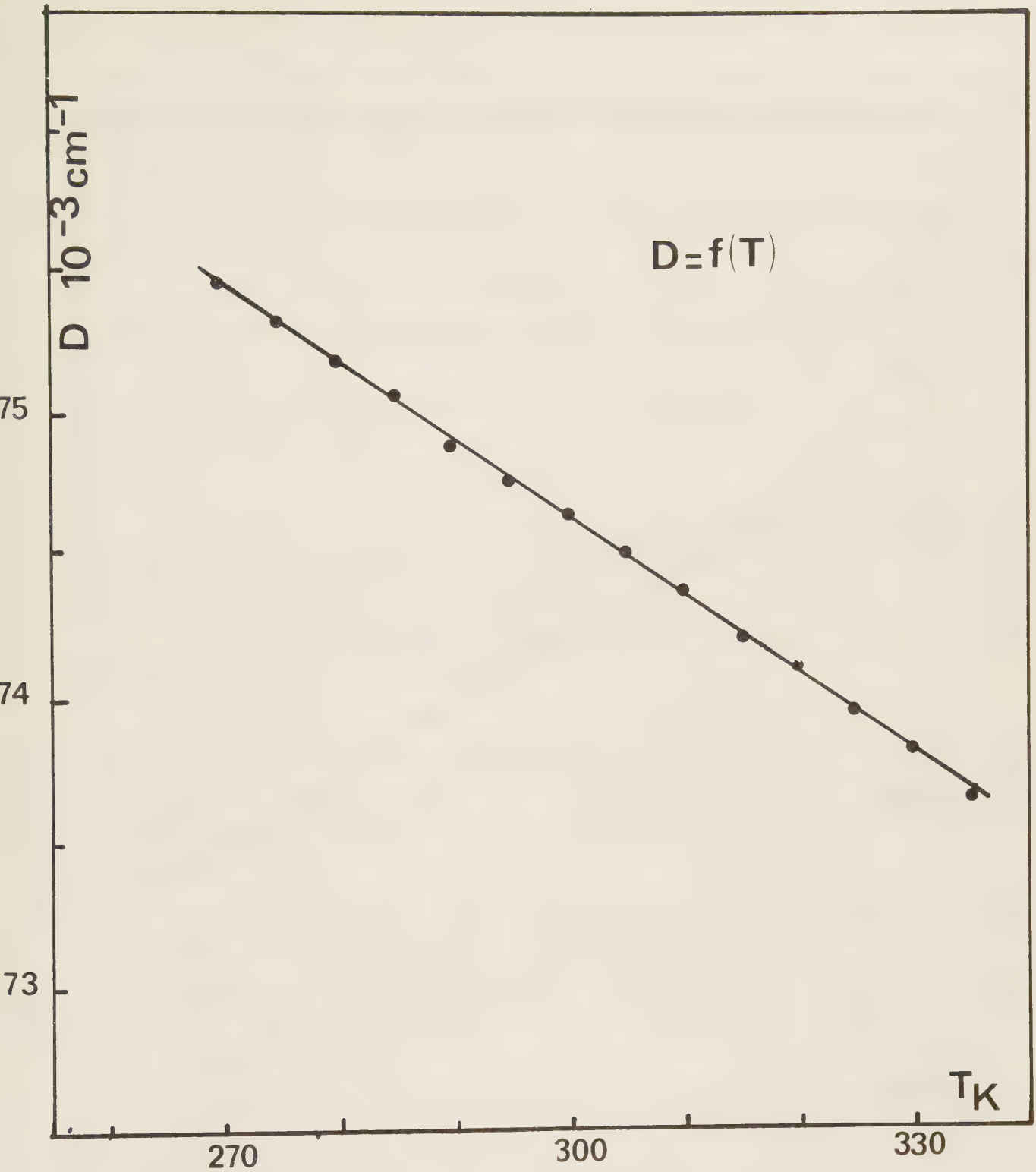


Figure 23 : Variation de D avec la température (forme jaune)

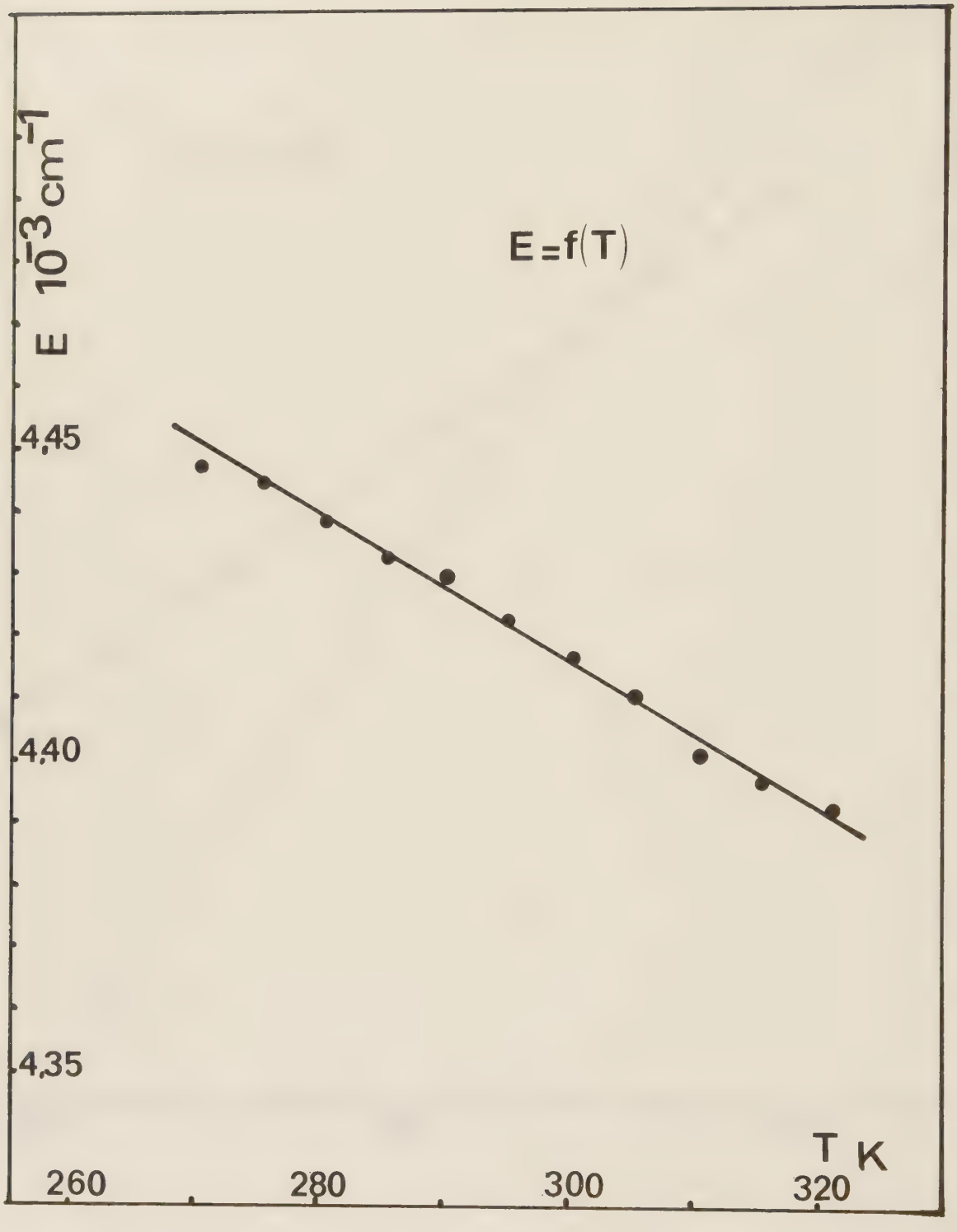


Figure 24 : Variation de E avec la température (forme jaune)

peut être très importante, compte tenu de la très faible différence de pente de ces deux courbes. Par suite nous ne pouvons attribuer qu'une signification limitée à ce dernier résultat.

2.2.2. Variation de la fréquence d'échange avec la température

Nous avons vu que la fréquence d'échange ν, entre paires, peut être calculée à partir des expressions établies par CHESNUT [26, 30] :

$$\gamma\ (\Delta H - \Delta H_o) = \nu/\sqrt{3} \quad \text{(expr. 52, chapitre II)}$$

$$\text{et} \quad \gamma^2 (d_o^2 - d^2) = 2\nu^2 \quad (53)$$

Dans les sels de TCNQ [30], des valeurs différentes de l'échange sont obtenues selon l'expression limite (52) ou (53) employée. Ces divergences ont été discutées [30]. Nous avons néanmoins utilisé ces expressions limites qui nous permettent de comparer le comportement du sel de Frémy à celui des sels de TCNQ.

De telles mesures sont habituellement faites sur des monocristaux. Les remarques suivantes nous ont cependant permis de penser qu'il était possible d'utiliser un spectre de poudre pour obtenir des indications sur l'échange paire-paire :

(i) les raies X, Y, Z du spectre dérivée d'absorption, correspondent à des molécules dont l'axe X, Y ou Z est orienté dans la direction du champ magnétique. L'étude du déplacement des raies X, Y ou Z, peut donc, par l'intermédiaire de l'expression (53) conduire à la détermination de la fréquence d'échange ν.

(ii) la forme et la largeur des raies Y et Z du spectre d'absorption est approximativement la même que celle des raies du spectre d'absorption d'un monocristal (cf. §4.4., chapitre II). L'étude de l'élargissement des raies Y ou Z peut donc également conduire à la détermination de ν (expression 52).

(i) Calcul de ν à partir du déplacement des raies

Nous appliquons la relation :

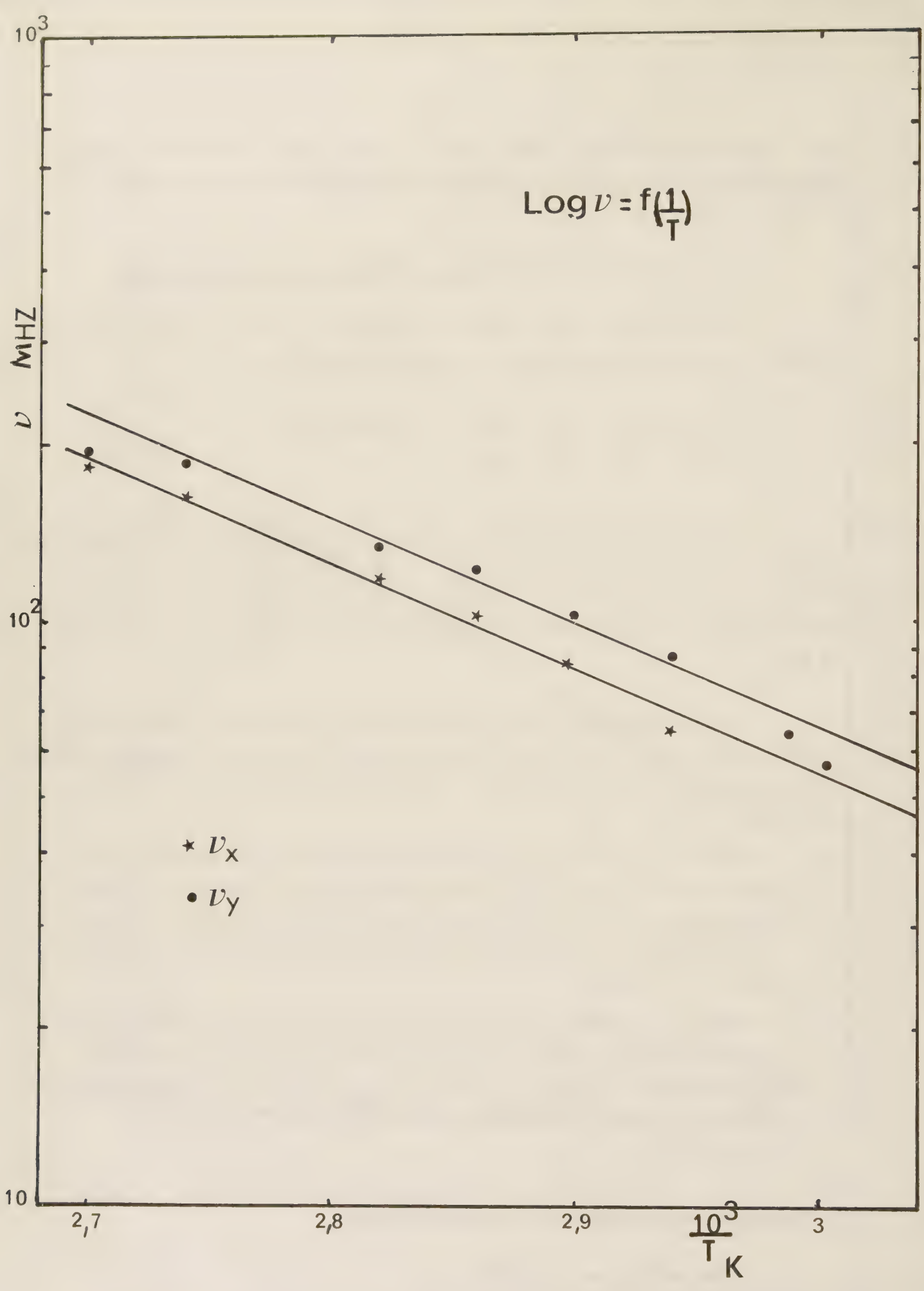


Figure 25 : Variation de la fréquence d'échange ν_x et ν_y avec la température (fréquence déterminée à partir de la séparation des raies X ou Y (forme jaune).

$$\gamma^2 (d_o^2 - d^2) = 2\nu^2 \qquad (52)$$

d est la séparation des raies X, Y ou Z à une température donnée, en présence d'échange, et d_o est la séparation des raies que l'on obtiendrait en l'absence d'échange. Les paramètres en champ nul dépendent de la température; d_o en dépend donc aussi et sa valeur à une température donnée est obtenue en prolongeant la partie linéaire de la courbe d = f(T).

Nous avons ainsi calculé ν en utilisant le déplacement des raies X, d'une part et le déplacement des raies Y d'autre part.

Les courbes Log $\nu = f(\frac{1}{T})$, obtenues, l'une à partir de l'étude du déplacement des raies X, l'autre à partir du déplacement des raies Y, (fig. 25) sont deux droites de même pente. L'échange varie donc exponentiellement avec la température selon la loi :

$$\nu = \nu_o \exp - \frac{Ea}{kT} \qquad (54)$$

Les valeurs de ν_o et de Ea que nous obtenons sont les suivantes :

Ea = 0,38 $\pm$ 0,01 ev

$\nu_{oX} \simeq 2,4 \times 10^{13}$ Hz (à partir du déplacement des raies X)

$\nu_{oY} \simeq 2,2 \times 10^{13}$ Hz (à partir du déplacement des raies Y)

(ii) Calcul de ν à partir de l'élargissement des raies

La figure 26 représente la variation de la largeur de la raie Y en fonction de la température

Nous avons calculé la fréquence d'échange ν à partir de la mesure de l'élargissement des raies selon la relation

$$\gamma (\Delta H - \Delta H_o) = \nu/\sqrt{3} \qquad (53)$$

Nous avons tracé la courbe

Log $\nu = f(\frac{1}{T})$ (figure 27)

Sur la figure 21(a) par exemple, on observe

- entre 270°K et 325°K, une variation linéaire de H_{1X} et H_{2X}
- entre 325 et 380°K, une variation beaucoup plus rapide indiquant que le déplacement dû à l'échange n'est plus négligeable.

On remarque que la variation linéaire de d_y est plus étendue que celle de d_x et cela confirme notre hypothèse : en effet la relation (52) (chapitre II), montre que la variation Δd du déplacement dû à l'échange peut se mettre sous la forme $\Delta d \propto \frac{\nu^2}{d_o}$ où d_o est l'écart entre les raies lorsque l'échange est négligeable: le déplacement dû à l'échange intervient donc d'autant plus vite que l'écart entre les raies est plus faible (il intervient plus vite sur les raies X que sur les raies Y et sur les raies Y que sur les raies Z).

2.2.1. Variation de D et E avec la température

La détermination de D et E a été effectuée à partir de la position des raies du spectre de poudre mesurées au gaussmètre nucléaire dans la zone de température où les déplacements dûs à l'échange sont encore négligeables, en application des relations (36), (37) (chapitre II).

Nous avons supposé que le tenseur g était isotrope et utilisé la valeur $g_F = 2{,}0056$ du monomère déterminé par BALES [45].

Les figures 23 et 24 représentent les variations de D et E avec la température.

A T= 300K par exemple, on a $D = 0{,}0746 \pm 0{,}0005\ cm^{-1}$

et $E = 0{,}0044 \pm 0{,}0001\ cm^{-1}$

Dans le domaine de température $270 < T < 325$ K, D décroit linéairement de $(-\ 0{,}030 \pm 0{,}002)10^{-3}\ cm^{-1}$ par °K.

En ce qui concerne la variation de E avec la température, la courbe de la figure 24, indique une décroissance de $3 \times 10^{-7}\ cm^{-1}$ par degré Kelvin. Il convient cependant de remarquer que la détermination de cette variation revient approximativement à comparer les pentes respectives des courbes $d_X = f(T)$ ($d_X = D - 3E$) et $d_Y = f(T)$ ($d_Y = D + 3E$) et que en conséquence, l'erreur commise

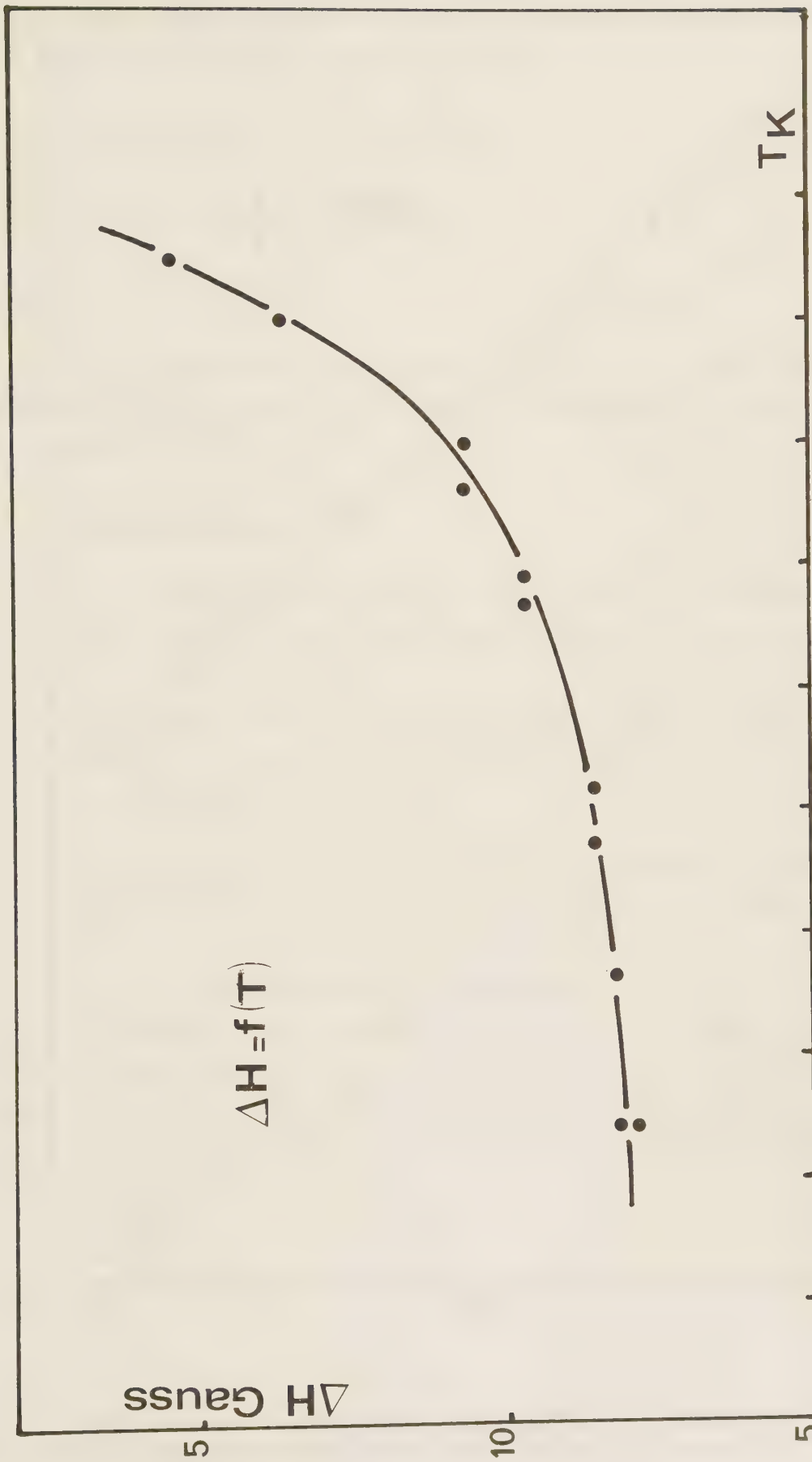


Figure 26 : Variation de la largeur de raie Y en fonction de la température (forme jaune)

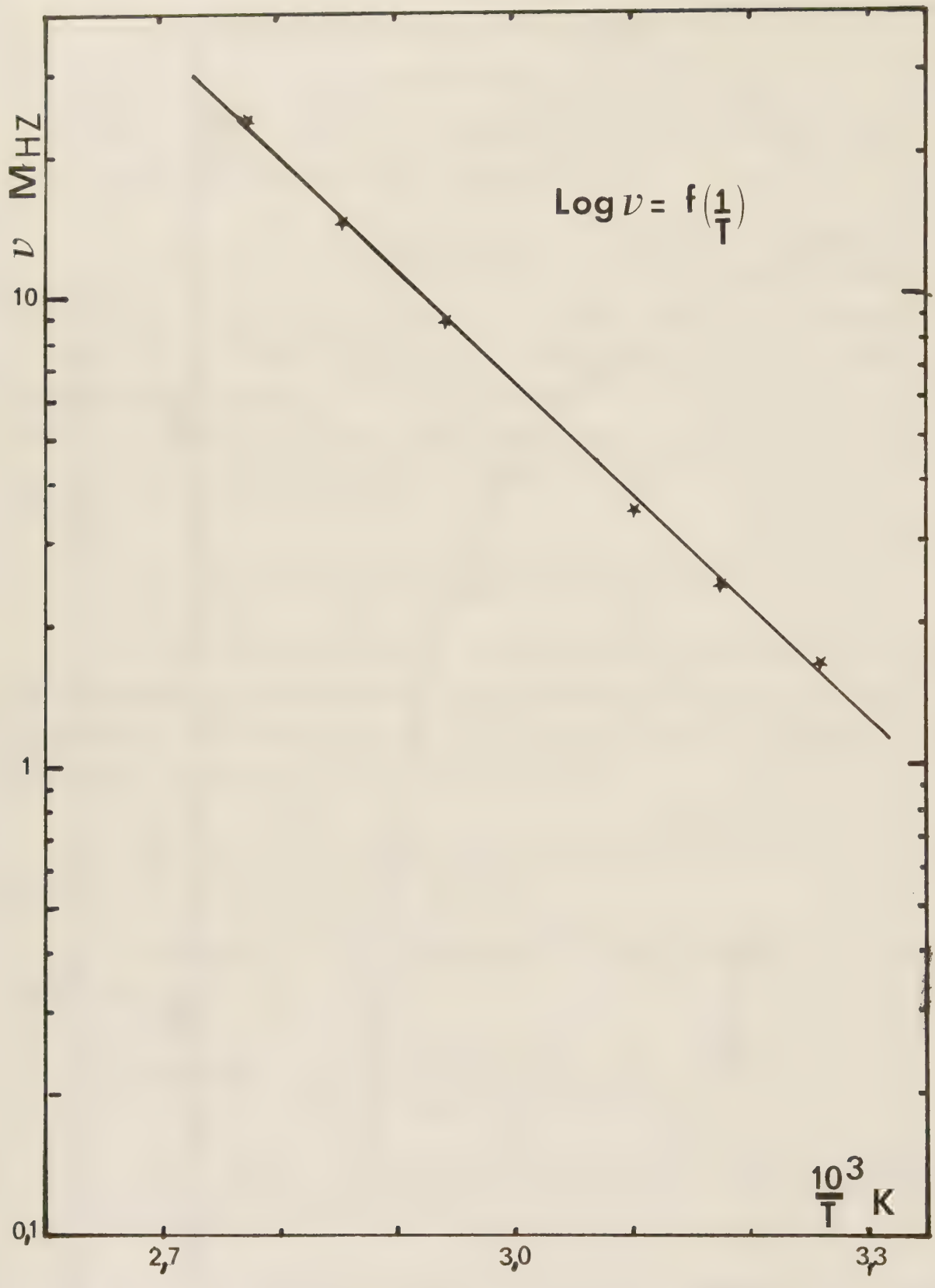


Figure 27 : Variation de la fréquence d'échange avec la température (fréquence déterminée à partir des largeurs de raies) (forme jaune).

Cette courbe est une droite, confirmant la variation exponentielle de la fréquence d'échange selon la loi (53).

On relève les résultats suivants :

$$Ea = 0,47 \pm 0,02 \text{ ev}$$

et $$\nu_o = 11.10^{13} \text{ Hz}$$

Nous remarquons, comme dans le cas des sels de TCNQ, une divergence importante entre les résultats obtenus par utilisation de l'une ou l'autre des expressions limites.

2.3. Structure hyperfine

La structure hyperfine due à l'interaction des électrons du "dimère" avec ses deux noyaux d'azote, n'est visible que sur la raie en champ moitié.

Nous avons obtenu un écart hyperfin de 9 gauss environ. On trouve sur la figure 28, les spectres obtenus dans la région du champ correspondant à g = 4, à différentes températures.

On remarque que la structure hyperfine disparaît à haute température (vers 330°K), en raison des interactions d'échange entre dimères.

Dans la région du champ correspondant à g = 2, les transitions $\Delta m_s = \pm 1$, donnent, à basse température, des raies de largeur respectivement égales à 24 gauss, pour la raie Z, 8 gauss pour la raie Y et 10 gauss pour la raie X. La largeur de la raie Z, beaucoup plus importante que celle des raies X et Y, indique qu'une structure hyperfine est présente bien que celle-ci ne soit pas résolue.

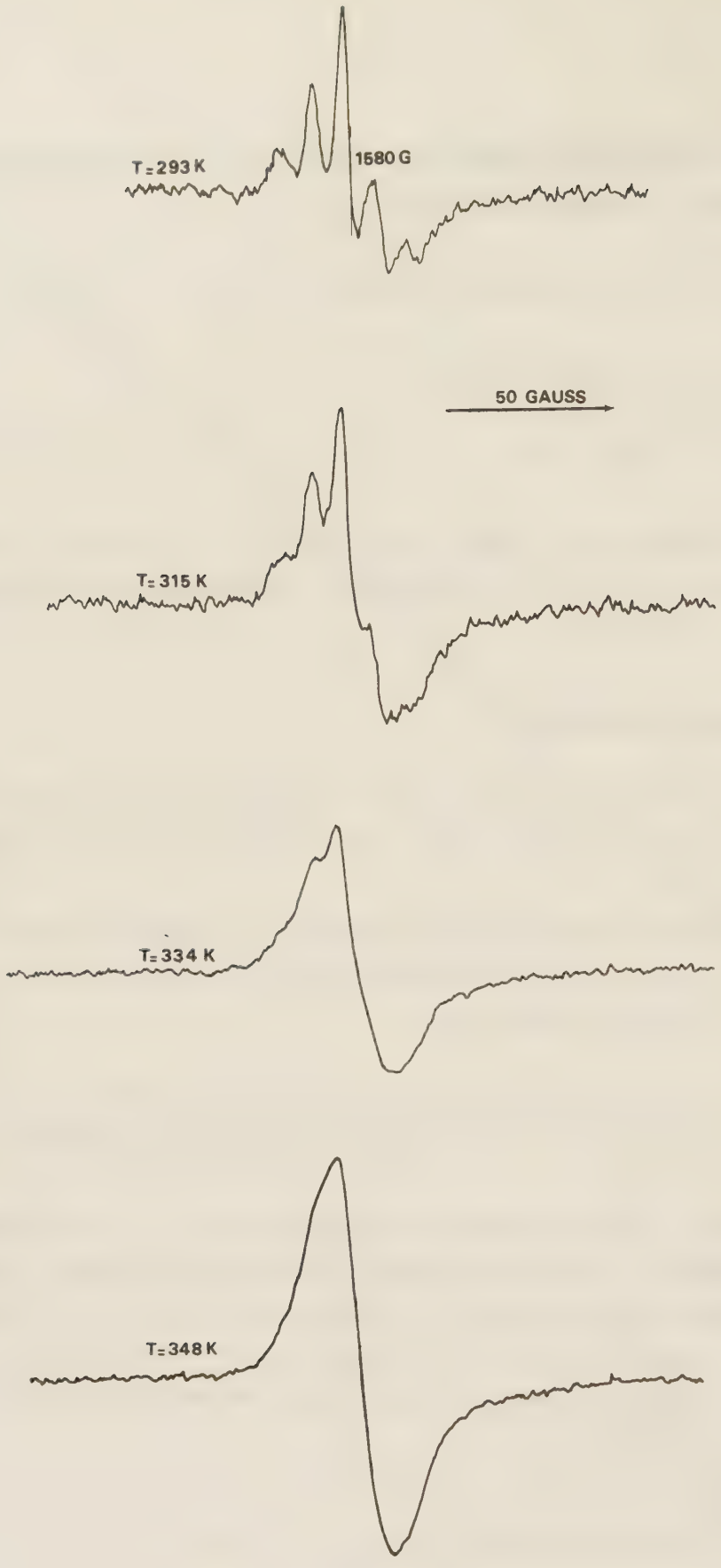


Figure 28 : Evolution de la structure hyperfine sur la raie en champ moitié avec la température (forme jaune).

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX - FORME BRUNE

Nous donnons ici les résultats des mesures effectuées sur la forme brune du sel de Frémy : mesure de l'écart singulet triplet J et des paramètres en champ nul D et E. Etude de la variation en température de J, de D et E et étude de l'échange paire-paire. Les principes et méthodes de mesures sont pour l'essentiel identiques à ceux utilisés lors de l'étude de la forme jaune, nous nous limiterons donc à la présentation des résultats.

3.1. Mesure de J

3.1.1. Détermination de J à partir de la variation des spectres de R.P.E. avec la température

La figure 29 représente la variation Log IT = $f(\frac{1}{T})$.

Il s'agit, comme pour la forme jaune, d'une droite de pente

$$J_o = 0,20 \pm 0,01 \text{ ev}$$

Pourtant, à partir de la mesure de la susceptibilité paramagnétique donnée par MOSER et HOWIE [12]

$\chi_p = 444,0 \pm 20 \times 10^{-6}_{\text{uem}}$ cgs, à température ambiante (293°K) nous obtenons :

$$J_{(293)} = 0,077 \pm 0,01 \text{ ev}$$

Comme dans le cas de la forme jaune, il y a donc là aussi une contradiction nous permettant de penser que J décroit linéairement lorsque la température croît.

La valeur de α ainsi obtenue est alors

$$\alpha = - (2,0 \pm 0,4) \ 10^{-3} \ K^{-1}$$

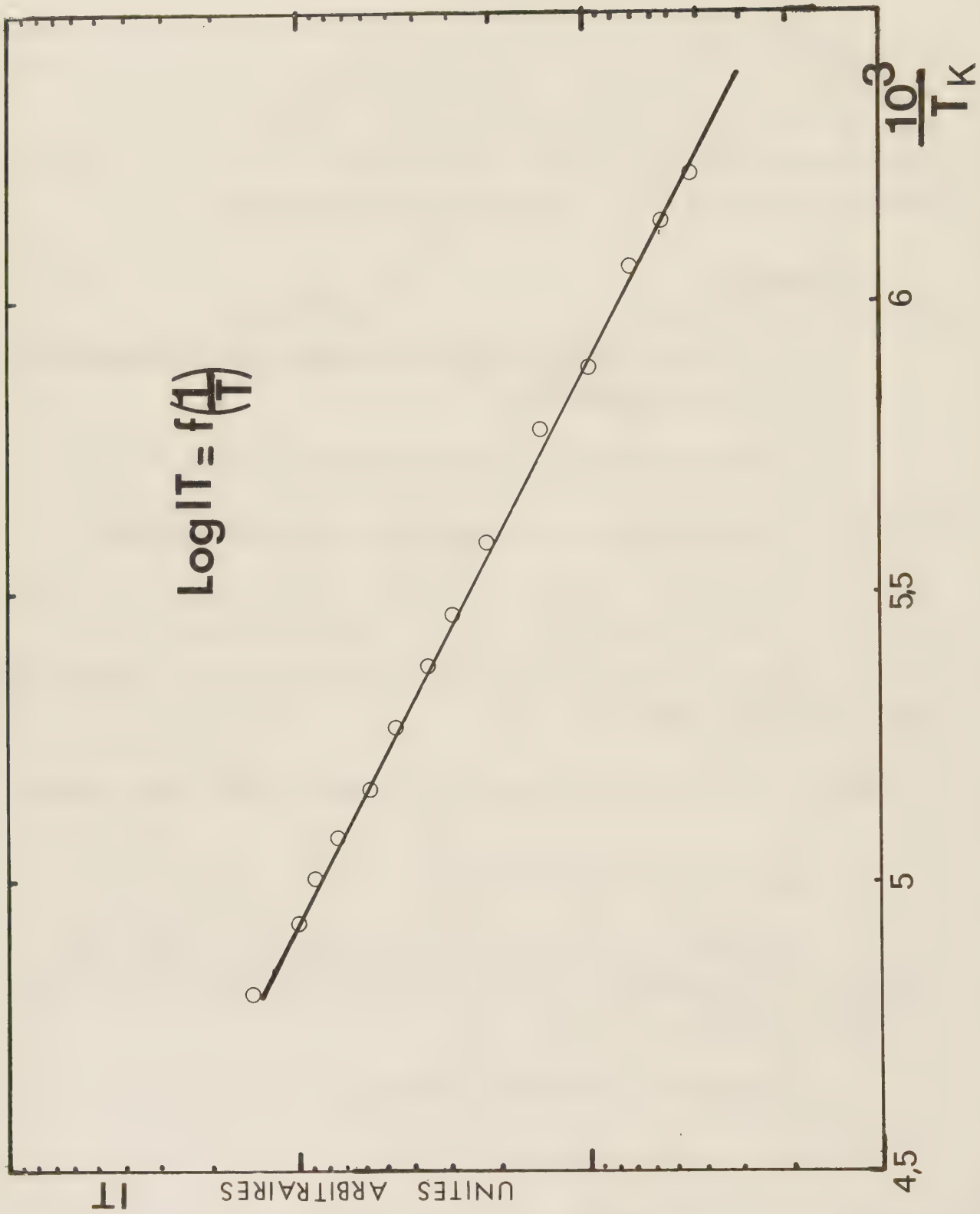


Figure 29 : Variation de l'intensité du spectre du triplet (raie X) avec la température (forme brune)

3.1.2. Détermination de α à partir des mesures de nombre de spins

Nous avons utilisé une méthode identique à celle présentée lors de l'étude de la forme jaune (§ 2.1.2.).

La valeur moyenne de nos mesures est :

$$\alpha = (-\ 2{,}2\ \pm\ 0{,}2)\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

Cette valeur est comparable à la valeur $\alpha = (-2{,}0 \pm 0{,}4)10^{-3}K^{-1}$ obtenue à partir de la mesure de χ_p de MOSER et HOWIE. [12]

La figure 30 représente la variation de J avec la température obtenue avec $\alpha = -\ 2{,}2\ 10^{-3}\ K^{-1}$.

3.2. Etude du déplacement des raies en fonction de la température, Variation thermique de D et E. Echange entre triplets

Comme dans le cas de la forme jaune, les courbes représentant la position des raies et leur écart en fonction de la température, sont linéaires à basse température et non linéaires à plus haute température. Nous attribuons la partie linéaire à la variation thermique des paramètres en champ nul, et la partie non linéaire, à l'échange. On trouvera par exemple, figure 31, la variation de l'écart d_x entre les raies X_1 et X_2, avec la température.

3.2.1. Variation de D et E avec la température

Les paramètres en champ nul D et E ont été calculés à partir des positions des raies X_1, X_2, Y_1, Y_2 à l'aide des relations 36 et 37 (chapitre II), et à partir des positions des raies Z_1 et Z_2 à l'aide de la relation 38.

Les figures 32 et 33 représentent les variations de D et E en fonction de la température.

Dans la limite de la précision de nos mesures, la variation de D avec la température obtenue à partir de la position des raies X_1, X_2, Y_1, Y_2 (courbe 32.1.) et la variation de D obtenue à partir de la position des raies Z_1 et Z_2 (courbe 32.2.) sont identiques.

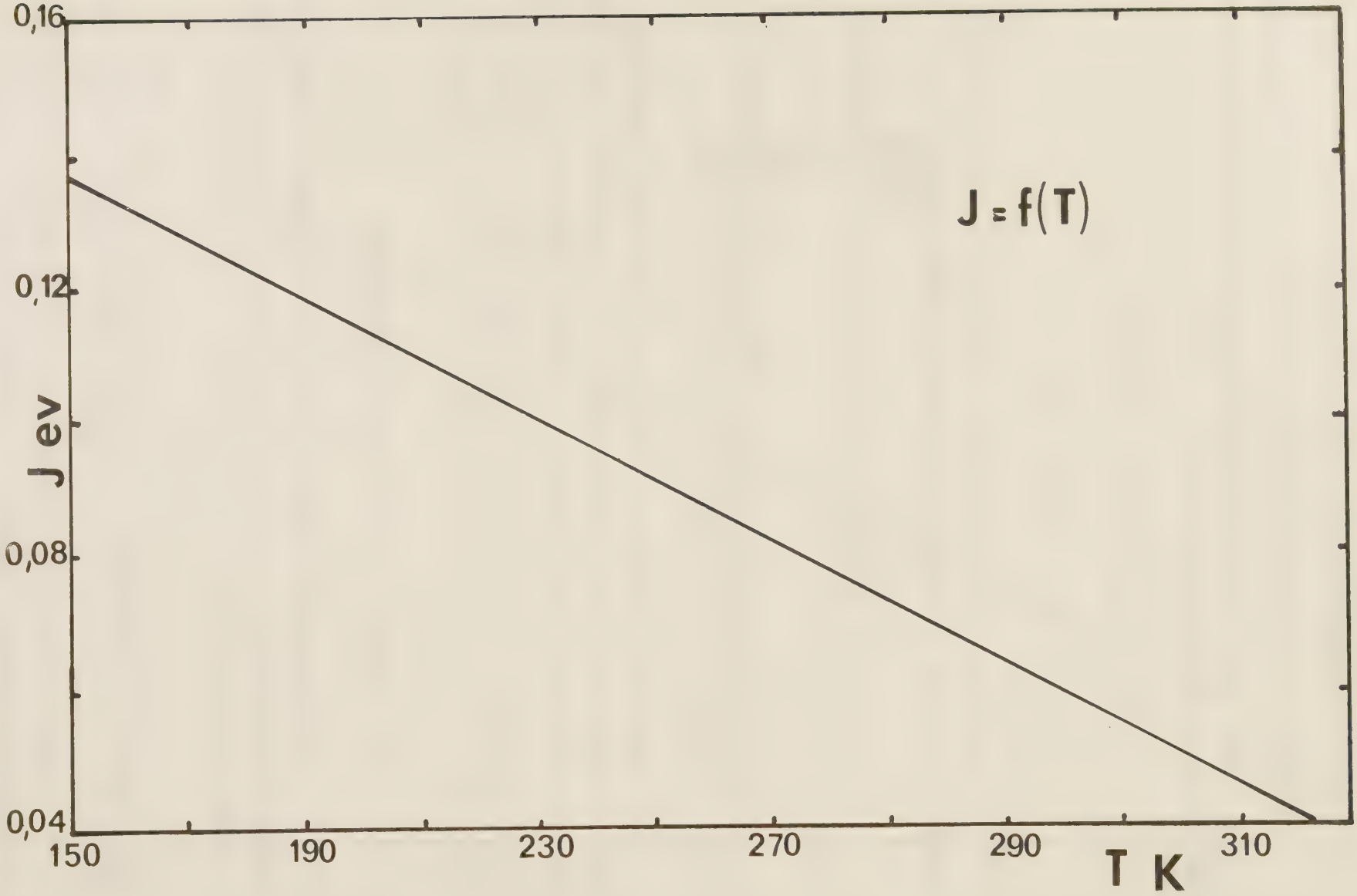


Figure 30 : Variation de J avec la température (forme brune)

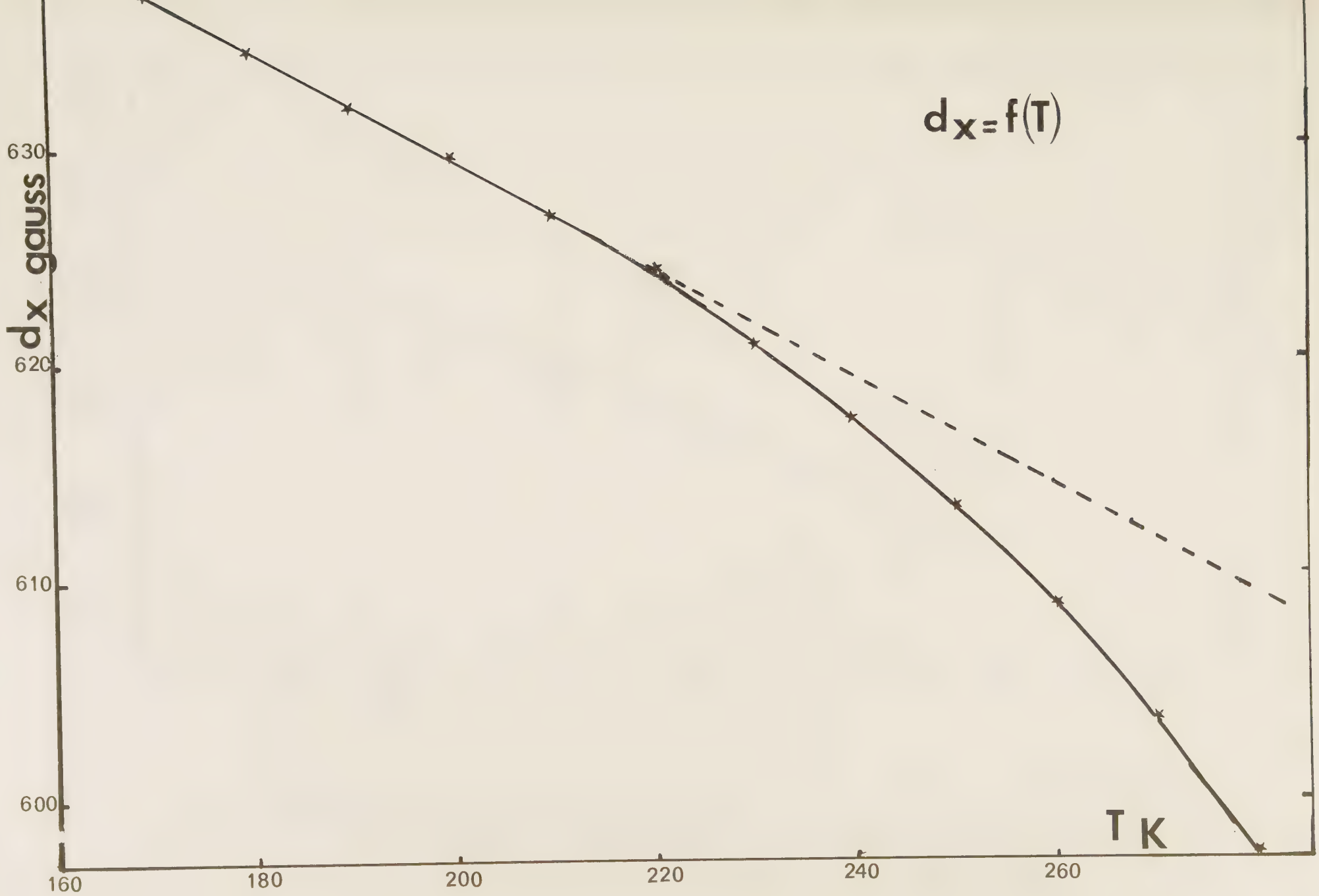


Figure 31 : Variation de la séparation des raies X_1 et X_2 avec la température.

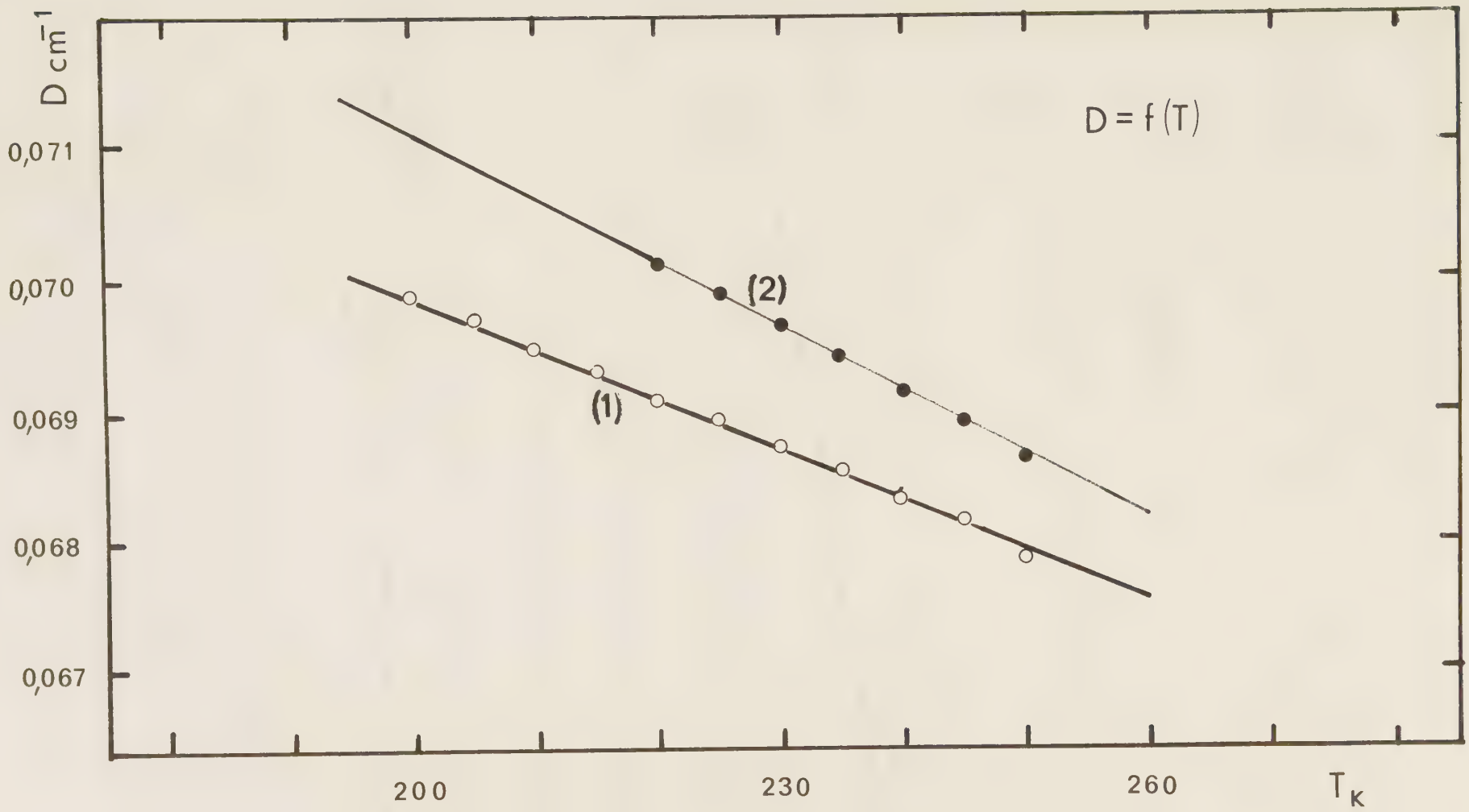


Figure 32 : Variation de D avec la température

1 - D calculé à partir des positions des raies X et Y

2 - D calculé à partir des positions des raies Z (forme brune)

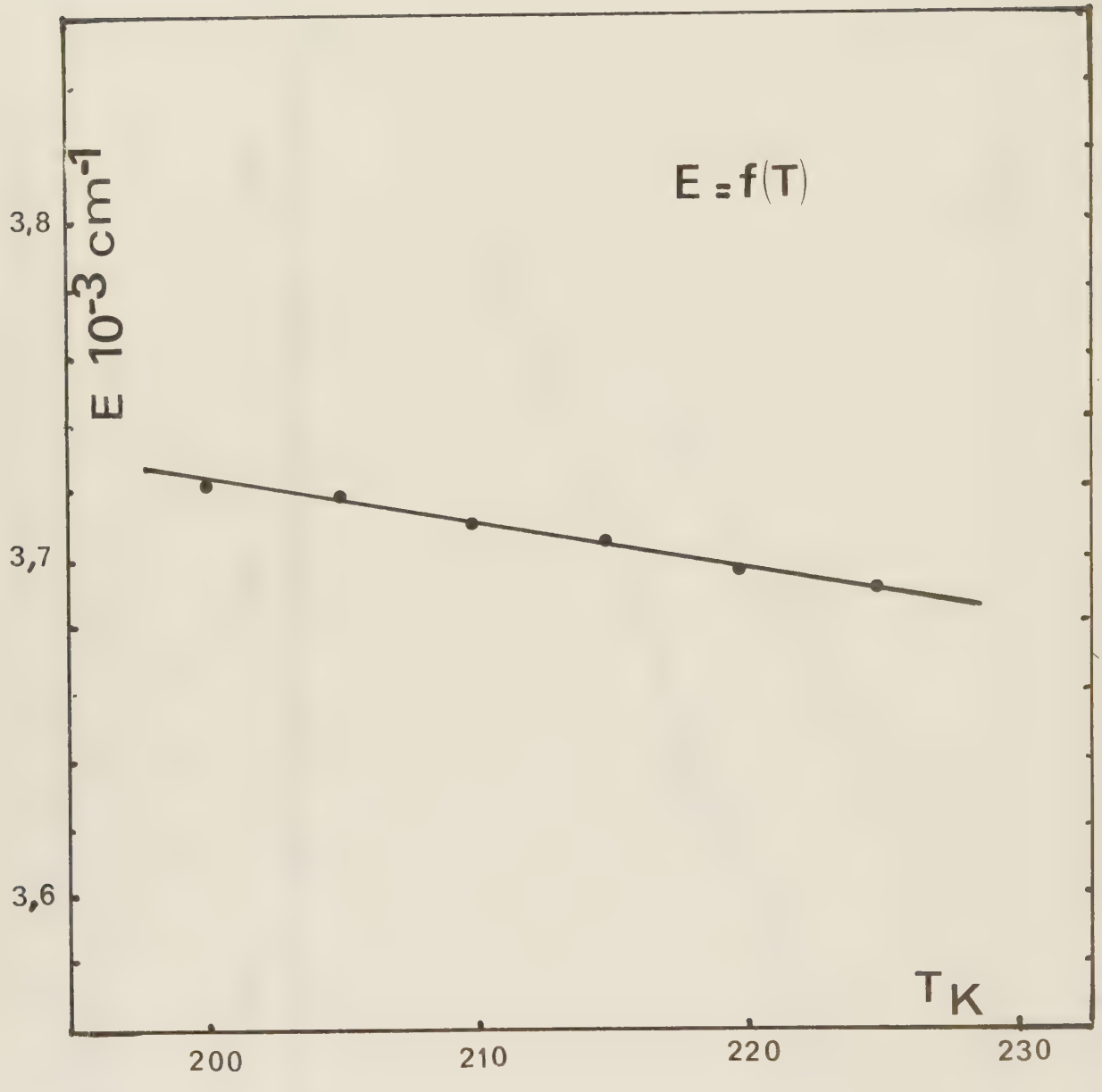


Figure 33 : Variation de E avec la température (forme brune)

On trouve ainsi à 220°K

$D = 0{,}0690 \pm 0{,}0005\ cm^{-1}$ en effectuant le calcul à partir de la position des raies X et Y,

$D = 0{,}0700 \pm 0{,}0005\ cm^{-1}$ en effectuant le calcul à partir de la position des raies Z,

et $E = 0{,}0037 \pm 0{,}0001\ cm^{-1}$.

Dans le domaine de température $210 < T < 240$ K, D décroit linéairement de $(0{,}036 \pm 0{,}002)\ 10^{-3}\ cm^{-1}$ par °K, et E de $0{,}12 \times 10^{-7}\ cm^{-1}$ par °K.

Pour les mêmes raisons que dans le cas de la forme jaune (cf. § 2.2.1., chapitre II), nous ne pouvons attribuer qu'une signification limitée à ce dernier résultat.

L'imprécision sur la mesure des champs de résonance H_x et H_y (voir ci-dessous) explique probablement la différence entre les mesures de D effectuées à partir des raies X et Y et celles effectuées à partir des raies Z.

3.2.2. Variation de la fréquence d'échange avec la température

3.2.2.1. Détermination de ν à partir du déplacement des raies

La détermination de la fréquence d'échange à partir des positions des raies, est plus délicate ici que dans le cas de la forme jaune.

Nous remarquons en effet :

a) que les largeurs de raies (environ 10 gauss pour la raie X, 13 gauss pour la raie Y et 45 gauss pour la raie Z à basse température), sont plus importantes que celles de la forme jaune.

b) que l'écartement entre les raies X_1 et Y_1 ou X_2 et Y_2, est plus faible que celui que l'on obtient pour la forme jaune (E plus petit). Les raies X_1 et Y_1 (comme X_2 et Y_2) empiètent ainsi l'une sur l'autre, de sorte que leur position apparente ne correspond plus rigoureusement aux valeurs des champs de résonance de molécules dont les axes X ou Y sont parallèles au champ

magnétique . L'erreur commise ainsi est sans doute faible tant que l'échange ne modifie pas sensiblement les largeurs de raies. Elle s'accentue cependant très vite dès que l'échange intervient (les largeurs de raies s'accroissent), interdisant ainsi, les mesures de la fréquence d'échange à partir du déplacement des positions des raies X et Y.

Nous nous sommes donc limités à la détermination de la fréquence d'échange à partir du déplacement des raies Z_1 et Z_2, selon la relation [52]. La variation Log ν = f $(\frac{1}{T})$ obtenue à partir de ces mesures, est linéaire (figure 34). La loi $\nu = \nu_o \exp - \frac{Ea}{kT}$ est encore vérifiée avec

$$Ea = 0,26 \pm 0,02 \text{ ev}$$
$$\nu_o = 2,2 \times 10^{13} \text{Hz}$$

3.2.2.2. Détermination de ν à partir de l'élargissement des raies

La figure 35 représente les variations ΔH_Y et ΔH_Z des largeurs de raie en fonction de la température.

Les courbes Log ν = f $(\frac{1}{T})$ (figure 36) obtenues à partir des variations de largeur de raies selon la relation (53) sont encore des droites et nous avons :

$$\nu = \nu_o \exp - \frac{Ea}{kT}$$

avec $Ea = 0,48 \pm 0,01$ ev

$\nu_{oZ} = 6, \times 10^{16}$ Hz (à partir de ΔH_Z)

$\nu_{oY} = 18 \times 10^{16}$ Hz (à partir de ΔH_Y)

3.3. Structure hyperfine

A basse température comme pour la forme jaune, la structure hyperfine est visible sur la raie en champ moitié (l'écart hyperfin est de l'ordre de 8 gauss).

Toujours à basse température, on distingue également sur la raie Z, une structure composée de 5 raies (figure 37) dont l'écart hyperfin est d'environ 14 gauss.

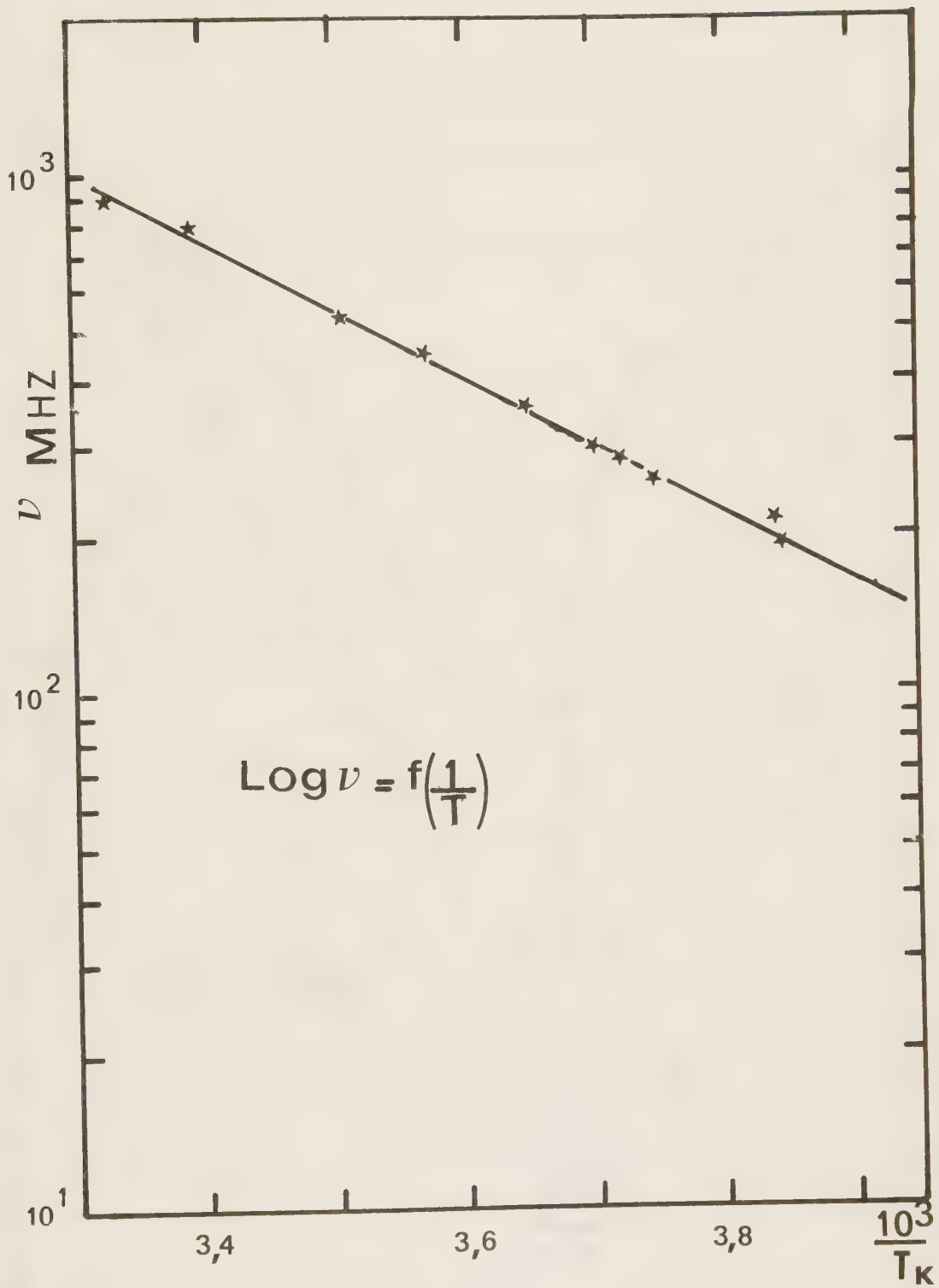


Figure 34 : Variation de la fréquence d'échange (déterminée à partir de la séparation des raies Y) avec la température (forme brune).

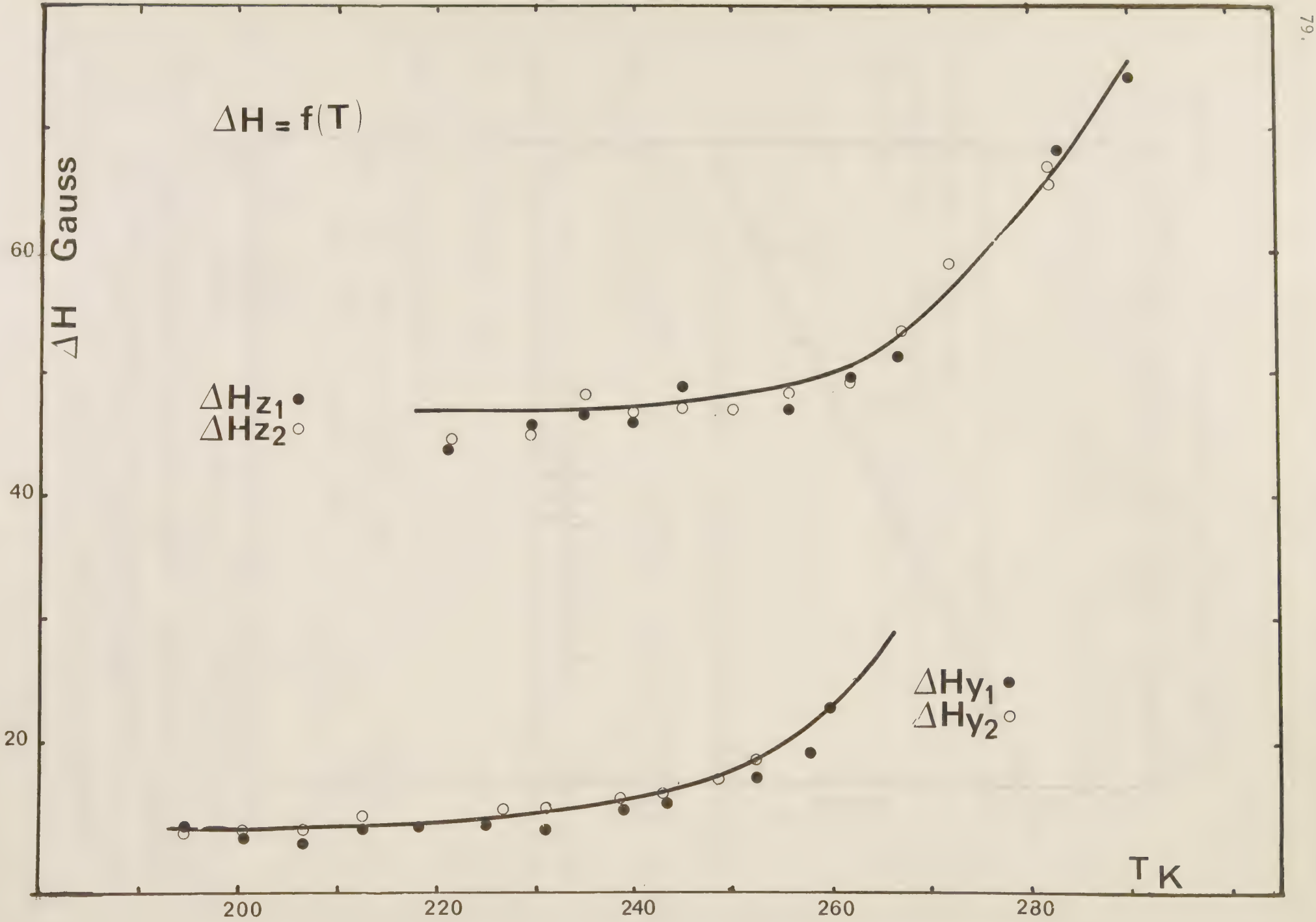


Figure 35 : Variation des largeurs de raies Y et Z avec la température (forme brune)

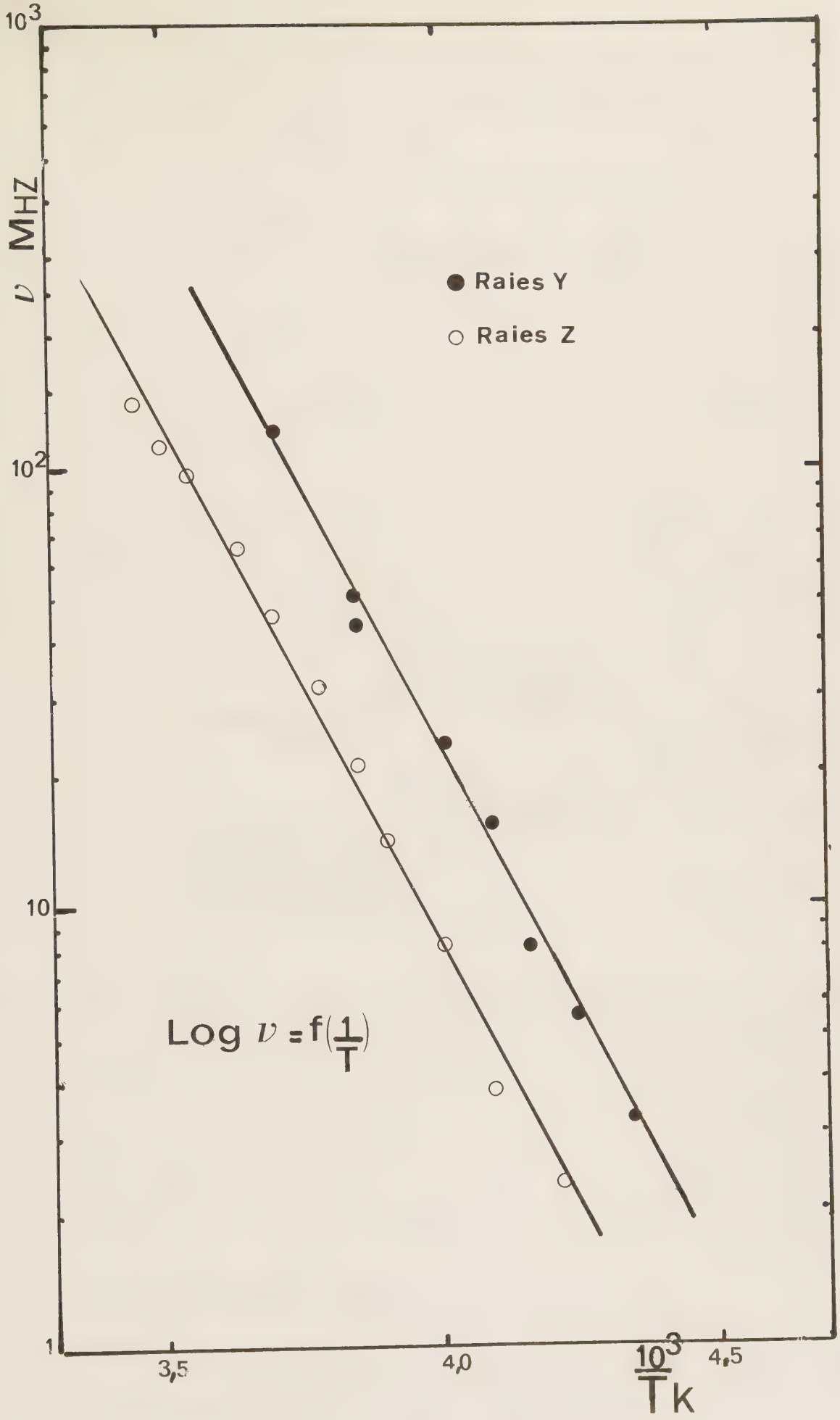


Figure 36 : Variation de la fréquence d'échange (obtenue à partir de l'élargissement des raies Y et Z) avec la température (forme brune).

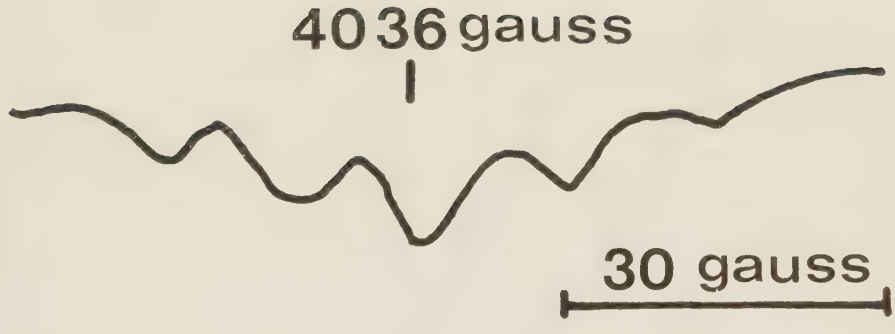


Figure 37 : Structure hyperfine observée sur la raie Z_2 à 220°K (forme brune)

- C H A P I T R E IV -

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux relatifs à la forme jaune et à la forme brune du sel de Frémy, sont regroupés dans le tableau I.

Sur la figure 39, nous avons tracé les courbes représentant le rapport du nombre de dimères dans l'état triplet, $\mathcal{N}$, au nombre total de dimères N, en fonction de la température. Ces courbes permettent de comparer, à une température donnée, les concentrations des molécules dans l'état triplet, de la forme brune et de la forme jaune du sel de Frémy.

Les figures 40, 41 et 42, représentent pour les deux formes respectivement :

- la variation de l'écart singulet-triplet J avec la température
- la variation de D avec la température
- la variation de la fréquence d'échange ν, avec la concentration des molécules dans l'état triplet.

Les résultats et les courbes ci-dessus montrent que dans des domaines de température différents, les deux formes se comportent de la même manière. Il apparaît clairement qu'il n'est pas possible de les différencier, au vu de leurs propriétés magnétiques, de manière aussi nette que ne le font MOSER et HOWIE[12] : la forme jaune n'est pas un "véritable dimère, formé de deux anions nitrodisulfonates reliés par un pont peroxyde" et la forme brune ne peut pas "contenir essentiellement des ions nitrosodisulfonates monomères".

1. CONSTITUTION DES DIMERES

D'après la structure cristallographique de la forme brune, et des résultats peu différents pour les deux formes, concernant leurs spectres de R.P.E., nous pouvons donner pour chacune d'entre elles la même représentation :

- TABLEAU I -

	FORME JAUNE	FORME BRUNE
J_o ev	0,265 ± 0,01	0,20 ± 0,01
$\alpha_{K^{-1}}$	$(-1,4\pm0,2)\ 10^{-3}$ (1) $(-1,2 \pm 0,2)10^{-3}$ (2)	$(-2,2 \pm 0,2)10^{-3}$ (1) $(-2,0 \pm 0,4)10^{-3}$ (2)
$D_{cm^{-1}}$	0,0746 ± 0,0005 (à 300°K)	0,0690±0,0005 à partir des raies X et Y (à 220°K) 0,0700±0,0005 à partir des raies Z (à 220°K)
$\frac{dD}{dT}$ $cm^{-1}/°K$	$(-3,0 \pm 0,2)10^{-5}$	$(-3,6 \pm 0,2)10^{-5}$
E cm^{-1}	0,0044 ± 0,0001 (à 300°K)	0,0037±0,0001 (à 220°K)
ΔH_{gauss}	8 ± 0,5 (raie Y)	10,3±0,5 (raie X) 13,5±1 (raie Y) 45 ± 3 (raie Z)
$\nu_{o\ Hz}$ (à partir de la séparation des raies)	$2,4x10^{13}$ (raies X) $2,2x10^{13}$ (raies Y)	$2,2 \times 10^{13}$ (raies Z)
$\nu_{o\ Hz}$ (à partir des largeurs de raies)	$11x10^{13}$ (raie Y)	$6x10^{16}$ (raie Z) $18x10^{16}$ (raie Y)
Ea (à partir de la séparation des raies) ev	0,38±0,01 (raies X) 0,38±0,01 (raies Y)	0,26±0,01 (raies Z)
Ea (à partir des largeurs de raies) ev	0,47±0,02 (raie Y)	0,48 ± 0,02 (raies Y et Z)

Résultats obtenus par PERLSON et RUSSEL [47] sur la forme jaune :

J = 0,27 ± 0,01 ev

D = 0,0746 ± 0,005 cm^{-1}

E = 0,0044 ± 0,0002 cm^{-1}

(1) Résultat obtenu à partir des mesures de nombre de spin

(2) Résultat obtenu à partir des mesures de susceptibilité

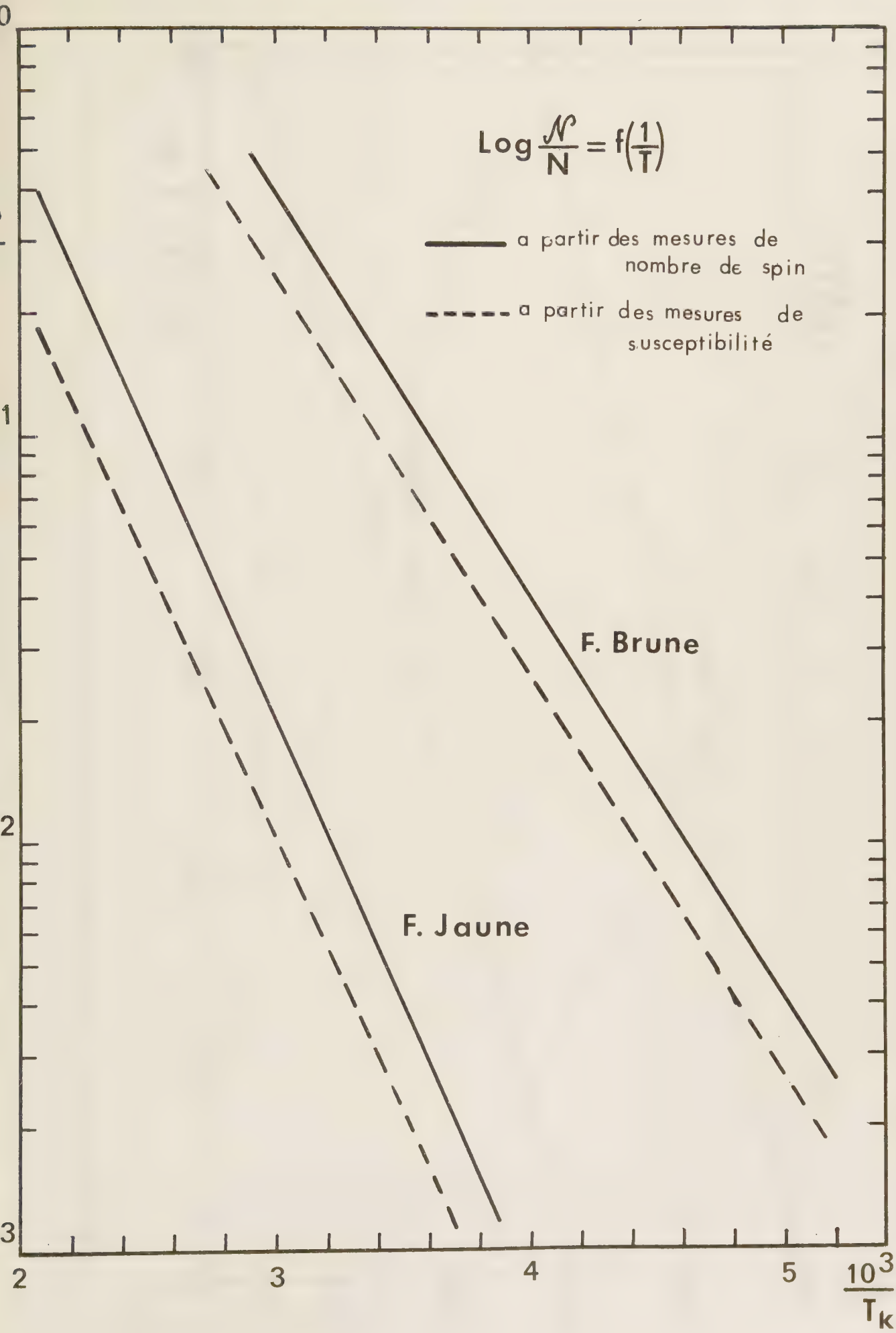


Figure 39 : Variation de la concentration en "dimères" dans l'état triplet avec la température, pour les deux formes du sel de Frémy.

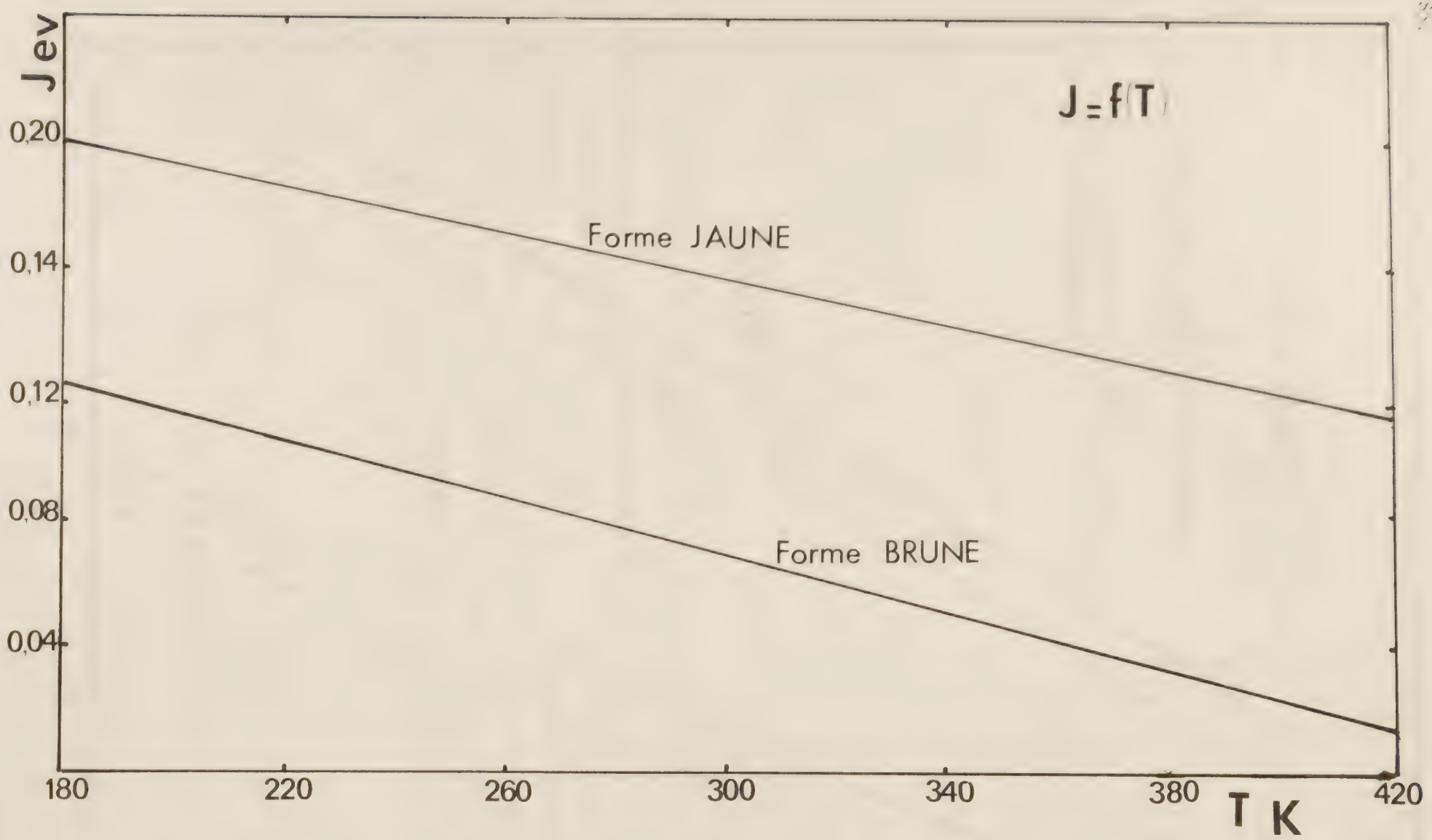


Figure 40 : Variation de l'écart singulet-triplet avec la température, pour les deux formes du sel de Frémy.

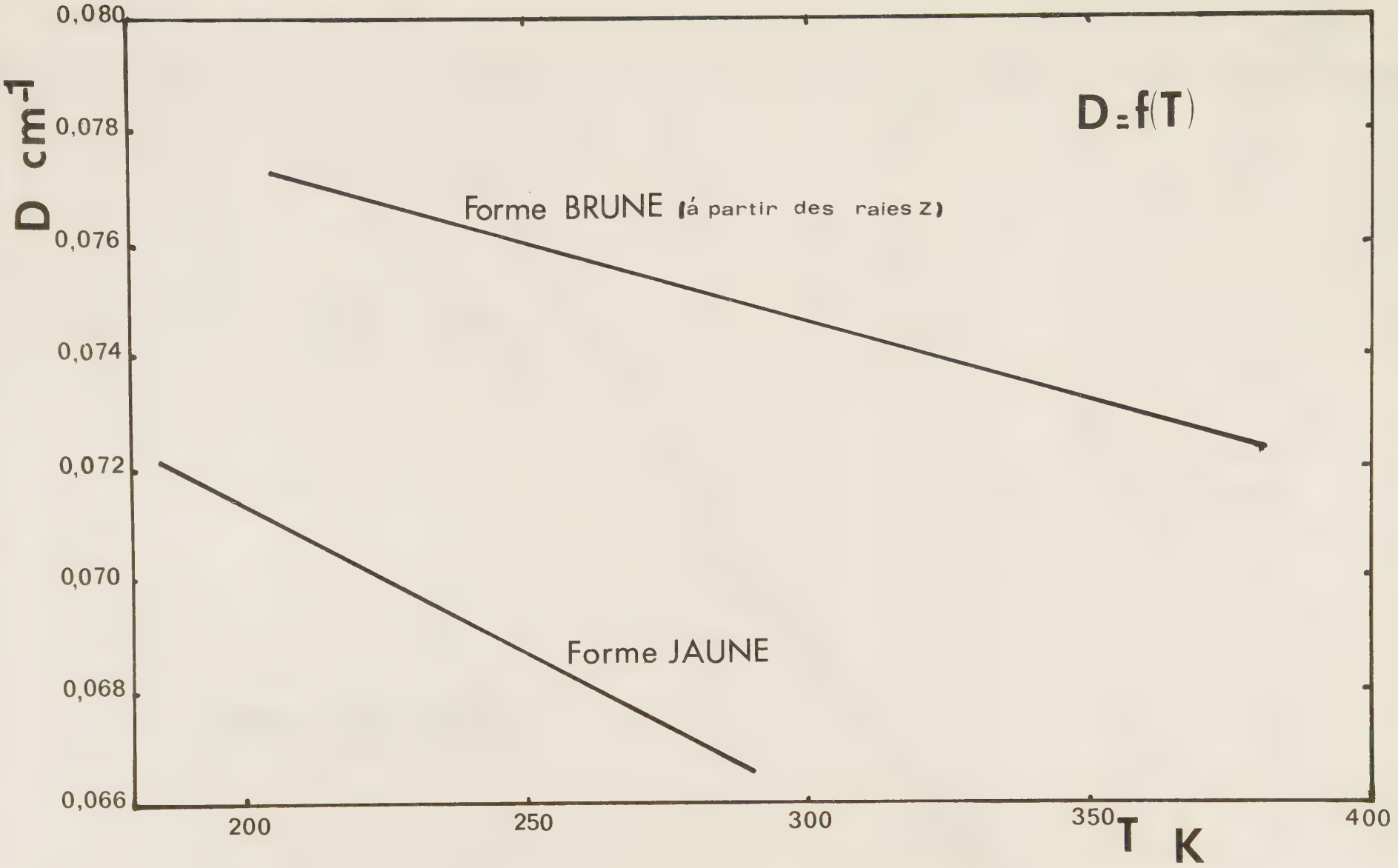


Figure 41 : Variation de D avec la température pour les deux formes du sel de Frémy

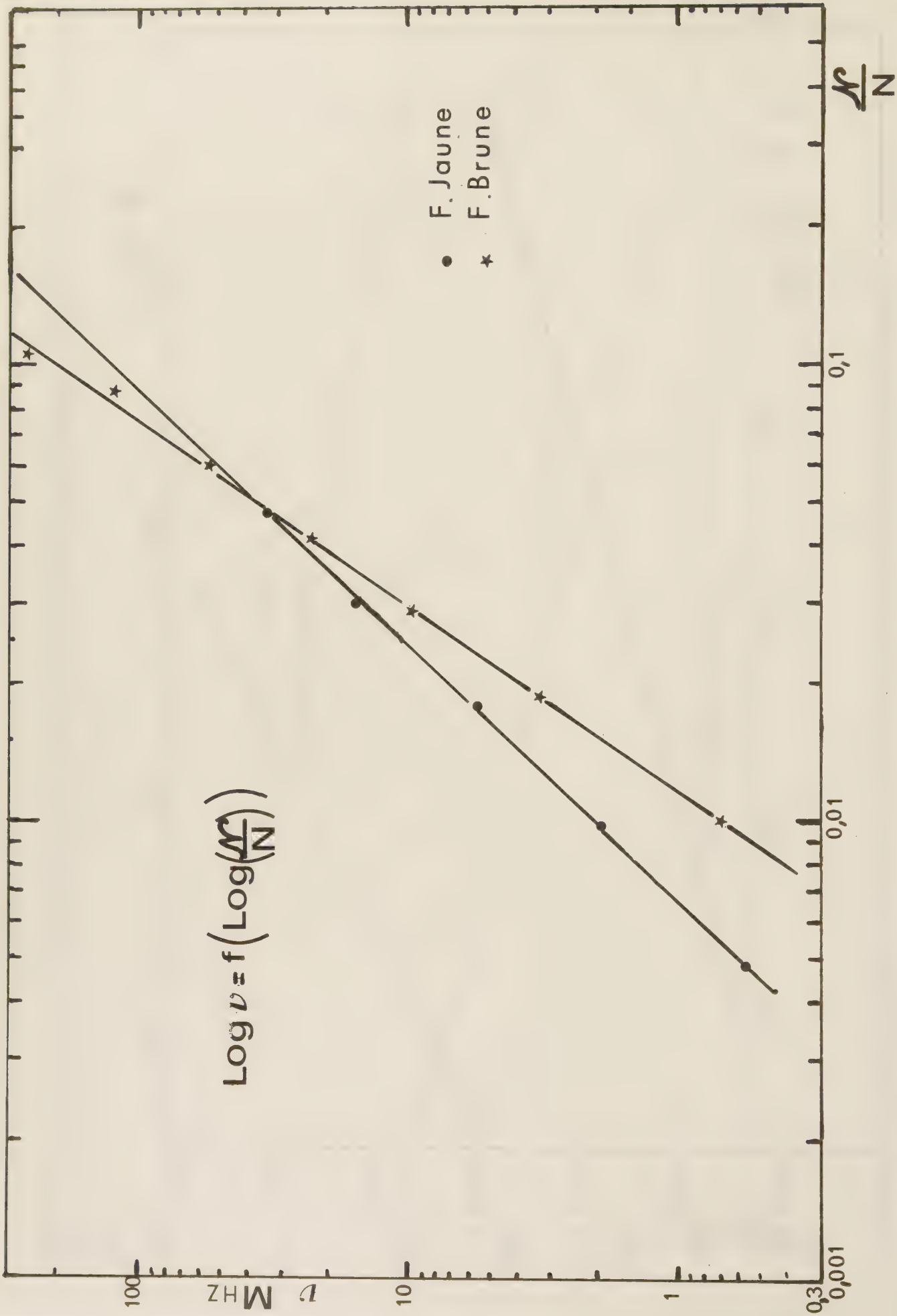
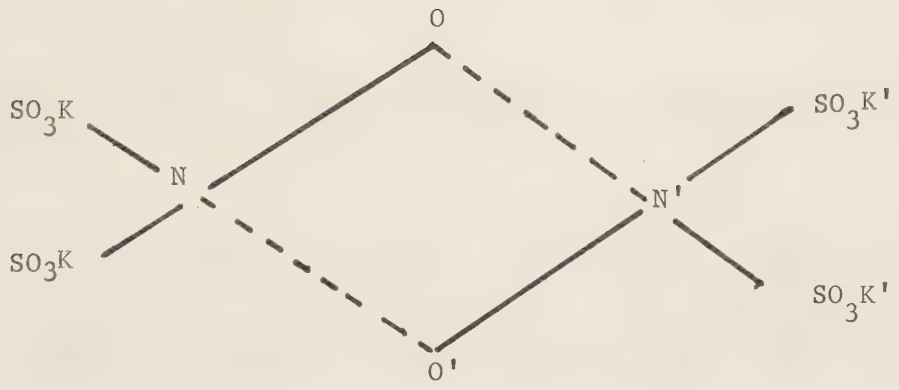


Figure 42 : Variation de la fréquence d'échange avec la concentration en molécules dans l'état triplet pour les deux formes du sel de Frémy



On peut cependant prévoir, en comparant les valeurs de J, D et E obtenues pour les deux formes, que la distance entre groupements NO est plus faible dans la forme jaune que dans la forme brune.

La connaissance de la structure cristallographique de la forme brune nous a permis d'effectuer le calcul théorique de D et E.

Nous rappelons ici les caractéristiques principales de la structure cristallographique, en ce qui concerne la dimérisation [13] :

- Il existe un centre de symétrie. Par suite les deux groupements NO sont situés dans un même plan.
- Les deux atomes de soufre et la liaison NO d'un monomère, sont pratiquement coplanaires. L'angle de ce plan avec le plan des liaisons NO est égal à 57°. La densité électronique ρ_N sur l'orbitale p_z de l'atome d'azote, a été prise égale à 0,41, conformément aux résultats de HAMRICK et Col [46].
  La densité électronique sur l'oxygène, n'est pas connue, mais on peut estimer (compte tenu des résultats de J.R. ROWLANDS [55]: $\rho_N = 0,62$ pour le radical $NH(SO_3)^-$ et de A. HORSFIELD et col [56] : $\rho_N = 0,73$ pour le radical $N(SO_3)_2^-$) que l'électron n'est pas entièrement localisé sur la liaison NO.

La répartition électronique sur la liaison NO a été schématisée par un modèle à quatre points : la densité électronique sur une orbitale a été assimilée à deux points situés sur l'axe de cette orbitale, à une distance de 0,57 Å de l'atome correspondant [57]. Les axes des orbitales ont été déterminés en utilisant les résultats de la cristallographie (figure 43). Nous avons utilisé la densité $\rho_N = 0,41$ sur l'atome d'azote et une densité ρ_o sur l'oxygène, variable.

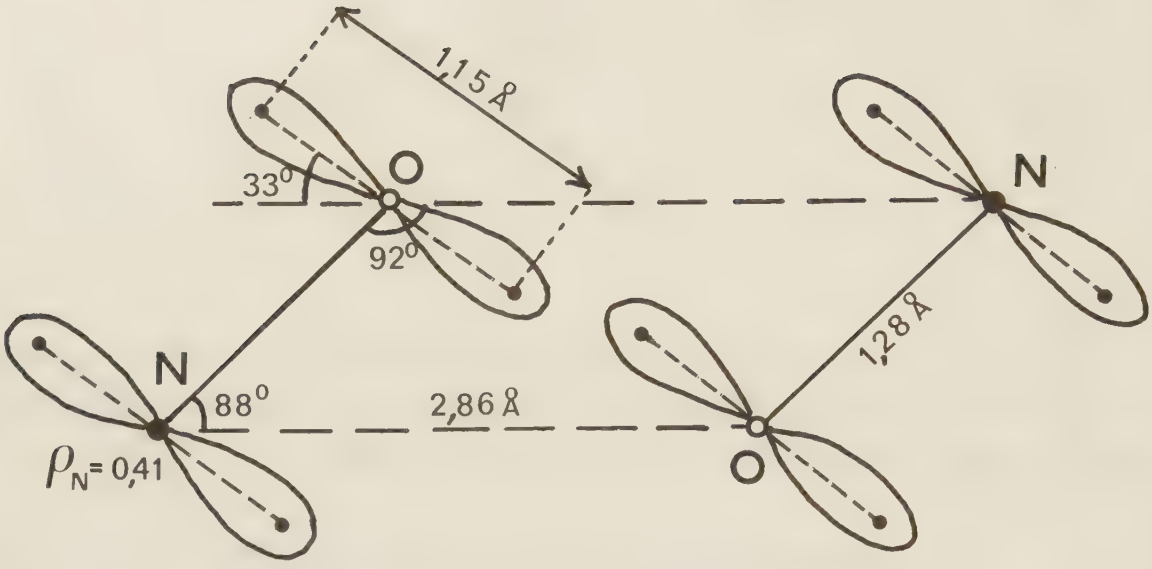


Figure 43 : Modèle à 4 points

Nous avons négligé les interactions dues à la répartition de la densité électronique sur le reste de la molécule.

Des résultats obtenus traduisent un bon accord entre résultats expérimentaux et théoriques, en ce qui concerne au moins les ordres de grandeur :

ainsi, pour $\rho_o = 0{,}45$, on trouve :

$D = 0{,}0700 cm^{-1}$

$E = 0{,}0028\ cm^{-1}$

et pour $\rho_o = 0{,}59$ on trouve

$D = 0{,}1020\ cm^{-1}$

$E = 0{,}0038\ cm^{-1}$

valeurs que nous comparerons aux valeurs expérimentales à 300°K (extrapolation des courbes D et E = f(T))(figures 32 et 33 chapitre III)

$D = 0{,}0710\ cm^{-1}$

$E = 0{,}0036\ cm^{-1}$

Structure hyperfine : orientation relative des axes des tenseurs fins et hyperfins

Il peut être intéressant aussi, de comparer les résultats expérimentaux concernant la structure hyperfine dans la forme brune, aux prévisions théoriques que l'on peut faire à partir de la connaissance de la structure cristallographique.

Comme nous l'avons vu seules les raies Z du spectre "g = 2" sont structurées, avec un écart hyperfin de 14 gauss environ.

A partir de l'expression théorique de l'écart hyperfin (dans le cas d'une symétrie cylindrique) :

$$a = \frac{1}{2} \left[A + B \ (3 \cos^2 \theta - 1) \right]$$

(l'écart hyperfin dans un biradical est la moitié de celui du monoradical correspondant), et des valeurs A = 13,6 gauss, B = 7 gauss [46], il semble que les axes Z des tenseurs fin et hyperfin coïncident ($\theta \simeq 0$).

Pourtant si l'on examine la structure cristallographique, on constate que l'angle des axes des orbitales pz de l'azote avec le plan des liaisons NO est de l'ordre de 33°.

L'axe Z du tenseur fin est sensiblement perpendiculaire à la liaison NO d'une part et proche du plan des deux liaisons NO d'autre part. Le calcul avec le modèle à 4 points ($\rho_o = 0,45$) utilisé pour la détermination de D et E, permet de faire une estimation un peu plus précise des orientations relatives des axes principaux des deux tenseurs ; on trouve ainsi que les axes X, Y, Z du tenseur fin, font avec l'orbitale pz de l'atome d'azote, respectivement des angles de 90, 48 et 41°. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales puisqu'il conduit aux écarts hyperfins de :

- 9 gauss sur la raie Z (l'écart hyperfin est de 14 gauss et la largeur de la raie Z environ 45 gauss)
- 8 gauss sur la raie Y (on n'observe pas de structure hyperfine et la largeur de la raie Y est d'environ 13 gauss)
- 3 gauss sur la raie X (on n'observe pas de structure hyperfine et la largeur de raie est d'environ 10 gauss).

Nous n'avons encore pu comprendre clairement ces contradictions. Mais on peut cependant penser que la dimérisation affecte assez fortement la répartition électronique, et il faut remarquer aussi que la structure cristallographique déterminée à température ambiante est en fait celle de dimères dans l'état singulet puisqu'à 293°K la concentration des dimères dans l'état triplet n'est que de 15 % (figure 39).

Dans le cas de la forme jaune, on constate l'absence de structure hyperfine sur les trois raies X, Y, Z. La comparaison des largeurs de raies ne permet pas de faire d'hypothèse significative sur les orientations relatives des axes Z du tenseur fin et du tenseur hyperfin.

2. MOUVEMENT ET ECHANGE

Une grande partie des études d'états triplets accessibles thermiquement, a été effectuée sur les sels de TCNQ. Dans le cas de ces composés, il est plus exact de parler d'excitons, et généralement d'excitons localisés, que d'état triplet. En effet l'absence de structure hyperfine des spectres de RPE, même aux faibles concentrations d'excitons, est caractéristique d'un rétrécissement dû aux sauts de ces "quasi particules" d'un site à l'autre.

Dans le cas des deux formes cristallines du sel de Frémy, nous avons vu que la structure hyperfine pouvait être résolue (raie Z dans le cas du sel de Frémy brun, et raies "g = 4" des deux formes). Cela n'implique évidemment pas l'absence de mobilité des excitons, par contre nous pouvons dire que leurs fréquences de saut sont bien inférieures aux écarts hyperfins.

Nous ne disposons pour étayer l'hypothèse d'un mouvement, que d'une seule indication : les largeurs de raies hyperfines (observées sur la raie Z du sel de Frémy brun) sont de l'ordre de 6 gauss, donc supérieures à celles du monomère étudié par HAMRICK et Col [46] .

Le modèle linéaire ou d'interaction d'échange d'un électron avec son plus proche voisin est alternativement J et J' a été largement étudié [20,49,50, 51,52,54]. Il est intéressant de remarquer que ces différentes études laissent prévoir des variations des paramètres en champ nul comme de l'écart singulet-triplet avec la température.

Plus précisément :

1) Lynden - Bell et Mc Connel [49] ont prévu
   - une variation de D avec la température dans le cas où la largeur de la bande d'exciton (J') est $\gg$ kT, cette variation disparait quand J' $\ll$ kT. Nous avons effectivement observé une variation de D et E avec la température, mais la présence d'une structure hyperfine suggère que l'énergie d'interaction d'échange entre dimères est bien inférieure à kT ; il est donc plus vraisemblable d'attribuer les variations observées de J, D et E en fonction de la température à d'autres mécanismes :

Un calcul approximatif montre que la variation de D en fonction de la température observée dans la forme brune, correspond, compte tenu de la distance r entre les liaisons NO, à un coefficient de dilatation linéaire α de l'ordre de 4.10^{-4}/K ($D \propto \frac{1}{r^3}$ alors $\alpha = \frac{1}{3} D^{-1} \frac{dD}{dT}$), valeur qui est de l'ordre de grandeur des coefficients de dilatation usuels.

Les mouvements de vibration thermique des atomes peuvent également contribuer aux vibrations observées. Thomas et Col [20] ont observé dans un sel de TCNQ $(\Phi_3 AsCH_3)^+(TCNQ)_2^-$ une variation de D du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le sel de Frémy ($D^{-1} \frac{dD}{dT} = -8.10^{-4}$/K pour le TCNQ) [20] et l'écart attribué aux vibrations des atomes.

2) Soos et Col [52] ont montré que les interactions exciton-exciton entrainent dans la zone des températures élevées ($\frac{kT}{Jo} \geqslant 0,2$) une dépendance de J avec la température.

Ici encore nous avons observé une variation de J avec la température mais celle-ci est observable dans la zone des basses températures où les interactions exciton-exciton sont encore négligeables ($\frac{kT}{Jo} < 0,2$). Il est donc probable que la variation de J avec la température est de même origine que celle de D et de E.

En conclusion, les variations thermiques de J, D et E dans le sel de Frémy ne peuvent être considérés comme caractéristiques de la présence d'excitons, elles ont plus vraisemblablement pour origine des phénomènes tels que la dilatation thermique du réseau, ou (et) la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre.

Il nous reste enfin à commenter les résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne l'échange excitons-excitons. L'analogie avec les mesures faites dans les sels de TCNQ est frappante dans le cas du sel de Frémy brun, comme dans le cas du sel de Frémy jaune.

En effet, nous avons montré que la fréquence d'échange suivait la loi :

$$\nu = \nu_o \exp - \frac{Ea}{kT}$$

avec une valeur de l'énergie d'activation de l'échange, supérieure à l'écart singulet-triplet (tableau I), et qu'en outre, dépend de la méthode de mesure utilisée (déplacement ou élargissement des raies).

Ces résultats se retrouvent dans la majeure partie des études faites sur les sels de TCNQ [26,30,50,54] .

La différence entre l'énergie d'activation et l'écart singulet-triplet dans les sels de TCNQ a précisément été attribué aux sauts des excitons d'un site à l'autre .

Si ω_j est la fréquence de saut entre deux sites adjacents, on peut écrire :

$$\omega_j = (\omega_j)_o \exp - \frac{\epsilon}{kT}$$

La fréquence d'échange (collisions), s'écrit alors :

$$\nu \alpha \omega_j c,$$

où c est la concentration en excitons ($c \alpha \exp - \frac{J}{kT}$).

On a alors :

$$\nu \alpha \exp - \frac{J-E}{kT} = \exp - \frac{Ea}{kT}$$

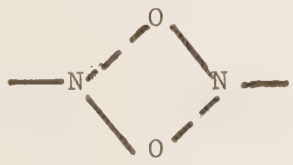
En ce qui concerne la divergence entre les mesures de ν effectuées à partir du déplacement des raies et celles effectuées à partir de leur élargissement il est intéressant de noter que THOMAS et Col [20,24] ont pensé que le premier type de mesures pouvait être faussé par une éventuelle dépendance des paramètres en champ nul avec la température. Nous avons, en ce qui nous concerne, tenu compte de la variation que nous avions observée, sans pour cela obtenir de meilleure cohérence des résultats.

C O N C L U S I O N

Nous constaterons tout d'abord que les mesures font apparaître une grande similitude entre les résultats obtenus par RPE pour les deux formes cristallines du sel de Frémy, et ceux obtenus dans les sels de TCNQ. Cependant, dans les sels de TCNQ, l'absence de structure hyperfine a été précisément considérée comme un fait expérimental attribuable à la présence d'excitons hautement mobiles. Au contraire, dans le sel de Frémy, on note la présence d'une structure hyperfine. Nous pouvons penser que nous sommes ici en présence d'excitons, mais qu'il s'agit d'excitons localisés, à mouvement lent.

Par ailleurs, cette étude nous a permis de mieux comprendre les propriétés magnétiques des deux formes du sel de Frémy et en particulier, de montrer que la forme jaune n'était pas constituée de "véritables dimères", et que la forme brune n'était pas constituée essentiellement de monomères [13].

Nous pensons, au contraire, à un mode de dimérisation, semblable dans les deux formes cristallines du sel de Frémy : les électrons célibataires des monomères, ne s'apparient pas parfaitement lors de la dimérisation et l'on ne peut parler véritablement de liaison covalente. Nous pouvons donner une image de cette dimérisation par un schéma du type suivant :

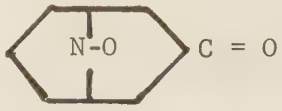


Ce mécanisme semble être assez fréquent.

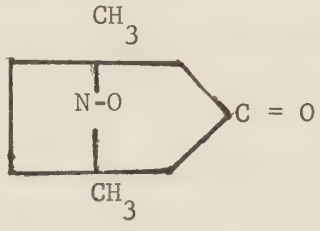
Il nous paraît intéressant de mentionner un certain nombre de composés dont les propriétés magnétiques et la cristallographie, indiquent qu'ils présentent à l'état solide, le même type de dimérisation :

- monoxyde d'azote NO [33]

- le bicyclo 3,3,1 - nonanone 3 - aza 9 - oxyle 9 [34,35]



- 1'Aza 8 - bicyclo (3,3,1) octanone 3, diméthyl 1,5 oxyle 8 [37]



Les structures cristallographiques des sels d'anions nitrodisulfonate (sels de Césium, de Tetraphenylarsenium, de Tetramethylammonium etc...) ne sont pas connues mais certains de ces composés sont paramagnétiques à température ambiante [2] . Il est vraisemblable que beaucoup de ces sels présentent un type de dimérisation analogue à celui du sel de Frémy.

- B I B L I O G R A P H I E -

[1] FREMY E.,
Ann. Chim. Phys. 15, 408 (1845).

[2] DENZEL L. FILLMORE, BYRON J. WILSON,
Inorg. Chem. 7, 1592 (1968).

[3] HANTZSH A., SEMPLE W.,
Chem. Ber. 28, 2744 (1895).

[4] AMUSSEN R.W.,
Z Anorg. Chem., 212, 317 (1933).

[5] PAKE G.E., TOWSEND J., WEISSMAN S.I.,
Phys. Rev., 85, 682 (1952).

TOWSEND J., WEISSMAN S.I., PAKE G.E.,
Phys. Rev., 89, 606 (1953).

[6] LLOYD J.P., PAKE G.E.,
Phys. Rev. 94, 579 (1954).

[7] SCHREURS J.W.H., FRAENKEL G.K.,
J. Chem. Phys. 34, 756 (1961).

[8] BURGESS J.H.,
Le journal de Physique et le Radium, 19, 845 (1958).

[9] MULLER-WARMUTH W.,
Zeits für Natur 15a, 11 (1960).

[10] JONES M.T.,
J. Chem. Phys. 38, 2898 (1963).

[11] You HING TCHAO, J. HERVE,
Comptes Rendus 284, 3696 (1959).

You HING TCHAO, J. HERVE,
Comptes Rendus 249, 53 (1959).

[12] W. MOSER, R.A. HOWIE,
J. Chem. Soc. (A), 3039 (1968).

[13] W. MOSER, R.A. HOWIE,
J. Chem. Soc. (A), 3043 (1968).

[14] Communication privée.

[15] G.N. LEWIS, M. KASHA,
J. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944).

G.N. LEWIS, M. KASHA,
J. Am. Chem. Soc., 67, 994 (1945).

G.N. LEWIS, M. KASHA,
J. Chem. Phys., 17, 804 (1949).

P. FRÖLICH, L. SZALAY, P. SZOR,
Acta Chem. Phys. 2, 96 (1948).

D.F. EVANS,
Nature 176, 777 (1955).

[16] C.A. HUTCHISON, B.W. MANGUM,
J. Chem. Phys., 29, 952 (1958).

C.A. HUTCHISON, B.W. MANGUM,
J. Chem. Phys. 34, 908 (1961).

[17] J.H. Van der WAALS, M.S. de GROOT,
Mol. Phys. 2, 333 (1959).

J.H. Van der WAALS, M.S. de GROOT,
Mol. Phys. 3, 190 (1960).

[18] S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA,
"Molecular Spectroscopy of the Triplet State" 1969.

[19] HIROTA N., WEISSMAN J.I.,
J. Am. Chem. Soc., 82, 4424 (1960).

HIROTA N., WEISSMAN J.I.,
Mol. Phys. 5, 537 (1962).

BROWN I.M., WEISSMAN S.I.,
J. Am. Chem. Soc. 85, 2528 (1963).

BROWN I.M., WEISSMAN S.I., SNYDER L.C.,
J. Chem. Phys. 42, 1105 (1965).

[20] THOMAS D.D., MERKL A.W., HILDEBRANDT A.F., Mc CONNEL H.M.,
J. Chem. Phys. 40, 2588 (1964).

[21] RHODES R.S., BURGESS J.H., EDELSTEIN A.S.,
Phys. Rev. Letters 6, 462 (1961).

[22] EDELSTEIN A.S.,
J. Chem. Phys. 40, 488 (1964).

[23] OKUMURA K.J.,
J. Phys. Soc. Japan 18, 69 (1963).

[24] THOMAS D.D., KELLER H., Mc CONNEL H.M.,
J. Chem. Phys. 39, 2321 (1963).

[25] CHESNUT D.B.,
J. Chem. Phys. 45, 4677 (1966).

[26] CHESNUT D.B., PHILLIPS W.D.,
J. Chem. Phys. 35, 1002 (1961).

[27] CHESNUT D.B., ARTHUR P.,
J. Chem. Phys. 36, 2969 (1962).

[28] KEPLER R.G., BIERSTEDT P.E., MERRIFIELD R.E.,
Phys. Rev. Letters, 5, 503 (1960).

[29] KEPLER R.G.,
J. Chem. Phys. 39, 3528 (1963).

[30] JONES M.T., CHESNUT D.B.,
J. Chem. Phys. 38, 1311 (1963).

[31] BAILEY J.C., CHESNUT D.B.,
J. Chem. Phys. 51, 5118 (1969).

[32] H. LEMAIRE,
Thèse, Grenoble 1966.

[33] TJEERD J., SHAAFSMA, J. KOMMANDEUR,
Mol. Phys. 14, 501 (1968).

[34] R.M. DUPEYRE, A. RASSAT,
J. Am. Chem. Soc. 88, 3180 (1966).

[35] A. CAPIOMONT, B. CHION, J. LAJZEROWICZ,
Acta Cryst. B27, 322 (1971).

[36] LOWDIN P.O.,
Rev. of Mod. Phys. 34, 80 (1962).

[37] C. VEYRET, A. BLAISE,
Mol. Phys. 25, 873 (1973).

[38] YAGER W.A., WASSERMAN E., CRAMER R.M.R.,
J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962).

[39] VAN der WAALS J.H., de GROOT M.S.,
Mol. Phys. 3, 190 (1960).

[40] WASSERMAN E., SNYDER L.C., YAGER W.A.,
J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964).

[41] P. KOTTIS, R. LEFEBVRE,
J. Chem. Phys. 39, 393 (1963).

[42] P. KOTTIS, R. LEFEBVRE,
J. Chem. Phys. 41, 379 (1964).

[43] ANDERSON P.W.,
J. Phys. Soc. Japan, 9, 316 (1954).

[44] Mc CONNEL, R. LYNDEN BELL,
J. Chem. Phys. 36, 2393 (1962).

[45] BALES B.L.,
Chem. Phys. Letters 10, 361 (1971).

[46] HAMRICK, SHIELDS, GANGWER,
J. Chem. Phys, 57, 5029 (1972).

[47] PERLSON B.D., D.B. RUSSEL,
J.C.S. Chem. Comm. 69, (1972).

[48] BLINDER S.M.,
J. Chem. Phys. 33, 748 (1960).

[49] R. LYNDEN-BELL, H.M. Mc CONNEL,
37, 794 (1962).

[50] M. HOVE, B.M. HOFFMAN, J.A. IBERS,
J. Chem. Phys. 56, 3490 (1972).

[51] H.M. Mc CONNEL, R. LYNDEN-BELL,
J. Chem. Phys. 36, 2393 (1962).

[52] Z. SOOS, R.C. HUGHES
J. Chem. Phys. 46, 253 (1967).

[53] Z.G. SOOS, H.M. Mc CONNELL,
J. Chem. Phys. 43, 3780 (1965).

[54] P.L. NORDIO, Z.G. SOOS, H.M. Mc CONNELL,
Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 237 (1966).

[55] J.R. ROWLANDS,
Mol. Phys. 5, 565 (1962).

[56] A. HORSFIELD, J.R. MORTON, J.R. ROWLANDS, D.H. WHIFFIN,
Mol. Phys. 5, 241 (1962).

[57] F. FERRIEU,
Thèse Grenoble. (1972)

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale